

**JP1993262898A**

**1993-10-12**

**Bibliographic Fields**

**Document Identity**

(19)【発行国】

日本国特許庁(JP)

(12)【公報種別】

公開特許公報(A)

(11)【公開番号】

特開平5-262898

(43)【公開日】

平成5年(1993)10月12日

(19) [Publication Office]

Japan Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document]

Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application]

Japan Unexamined Patent Publication Hei 5 - 262898

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1993 (1993) October 12 days

**Public Availability**

(43)【公開日】

平成5年(1993)10月12日

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1993 (1993) October 12 days

**Technical**

(54)【発明の名称】

ポリオレfin系二軸延伸フィルム

(54) [Title of Invention]

**POLYOLEFIN TYPE BIAXIALLY DRAWN FILM**

(51)【国際特許分類第5版】

C08J 5/18 CES 9267-4F

(51) [International Patent Classification, 5th Edition]

B29C 55/12 7258-4F

C08J 5/18 CES 9267-4F

// C08L 23/00 LCP 7107-4J

B29C 55/12 7258-4F

23/18 LCZ 7107-4J

//C08L 23/00 LCP 7107-4J

B29K 23:00

23/18 LCZ 7107-4J

B29L 7:00 0000-4F

B29K 23:00

C08L 23:00

B29L 7:00 0000-4F

【請求項の数】

C08L 23:00

5

[Number of Claims]

【全頁数】

5

33

[Number of Pages in Document]

**Filing**

【審査請求】

[Request for Examination]

未請求

Unrequested

(21)【出願番号】

(21) [Application Number]

特願平4-64614

Japan Patent Application Hei 4 - 64614

(22)【出願日】

(22) [Application Date]

平成4年(1992)3月23日

1992 (1992) March 23 days

**Parties****Applicants**

(71)【出願人】 (71) [Applicant]  
 【識別番号】 [Identification Number]  
 000005887 000005887  
 【氏名又は名称】 [Name]  
 三井石油化学工業株式会社 MITSUI CHEMICALS INC. (DB 69-056-7037 )  
 【住所又は居所】 [Address]  
 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号 Tokyo Prefecture Chiyoda-ku Kasumigaseki 3-Chome 2-5

**Inventors**

(72)【発明者】 (72) [Inventor]  
 【氏名】 [Name]  
 高橋 守 Takahashi Mori  
 【住所又は居所】 [Address]  
 山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号 三井石油化学工業株式会社内 Inside of Yamaguchi Prefecture Kuga-gun Waki-cho Waki 6-Chome 1-2 Mitsui Chemicals Inc. (DB 69-056-7037 )  
 (72)【発明者】 (72) [Inventor]  
 【氏名】 [Name]  
 藤堂 昭 Todo Showa  
 【住所又は居所】 [Address]  
 山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号 三井石油化学工業株式会社内 Inside of Yamaguchi Prefecture Kuga-gun Waki-cho Waki 6-Chome 1-2 Mitsui Chemicals Inc. (DB 69-056-7037 )  
 (72)【発明者】 (72) [Inventor]  
 【氏名】 [Name]  
 兼重 則男 And Shigenori man  
 【住所又は居所】 [Address]  
 山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号 三井石油化学工業株式会社内 Inside of Yamaguchi Prefecture Kuga-gun Waki-cho Waki 6-Chome 1-2 Mitsui Chemicals Inc. (DB 69-056-7037 )

**Agents**

(74)【代理人】 (74) [Attorney(s) Representing All Applicants]  
 【弁理士】 [Patent Attorney]  
 【氏名又は名称】 [Name]  
 鈴木 俊一郎 Suzuki Shunichiro

**Abstract**

(57)【要約】 (57) [Abstract]  
 【目的】 [Objective]

本発明は、機械的特性、透明性および食品衛生性に優れるとともに、特に防湿性が向上され、しかも耐油性にも優れたポリオレフィン系二軸延伸フィルムを提供することを目的としている。

#### 【構成】

本発明に係るポリオレフィン系二軸延伸フィルムは、[A]結晶性ポリオレフィン;40~98 重量%と、[B]下記[B-1]、[B-2]、[B-3]および[B-4]からなる群から選ばれる少なくとも1種の環状オレフィン系樹脂;2~60 重量%とこれら[A]および[B]の合計量を 100 重量部とするとき[C]水添脂環族系石油樹脂;0~30 重量部とからなる樹脂組成物を二軸延伸させて得られる。

#### Claims

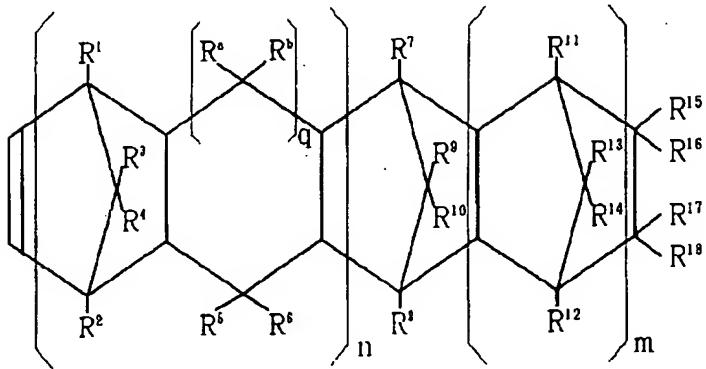
##### 【特許請求の範囲】

###### 【請求項 1】

[A]結晶性ポリオレフィン;40~98 重量%と、  
[B]下記[B-1]、[B-2]、[B-3]および[B-4]からなる群から選ばれる少なくとも1種の環状オレフィン系樹脂;2~60 重量%と、  
[C]水添脂環族系石油樹脂;0~30 重量部と

(ただし[A]と[B]との合計量を 100 重量部とする)からなる樹脂組成物を二軸延伸成形させて得られることを特徴とするポリオレフィン系二軸延伸フィルム:[B-1]エチレンと下記一般式[I]または[II]で表される環状オレフィンとを共重合させて得られるエチレン・環状オレフィンランダム共重合体、

###### 【化 1】



As for this invention, as it is superior in mechanical property, transparency and food hygiene, the especially moisture-proofing property improves, furthermore polyolefin type biaxially drawn film which is superioreven in oil resistance is offered has made objective.

#### 【Constitution】

polyolefin type biaxially drawn film which relates to this invention is acquired, when [A] crystalline polyolefin;40~98 weight% and [B] description below [B-1], [B-2], [B-3] and cycloolefinic resin of at least 1 kind which is chosen from group which consists of [B-4]; 2 - 60 weight% and these [A] and designating total amount of [B] as 100 parts by weight, the biaxial drawing doing resin composition which consists of [C] hydrogenated cycloaliphatic petroleum resin;0~30 parts by weight .

##### 【Claim(s)】

###### 【Claim 1】

[A] crystalline polyolefin;40~98 weight% and,  
[B] description below [B-1], [B-2], [B-3] and cycloolefinic resin of at least 1 kind which is chosen from group which consists of [B-4]; 2 - 60 weight% and,  
[C] hydrogenated cycloaliphatic petroleum resin;0~30 parts by weight

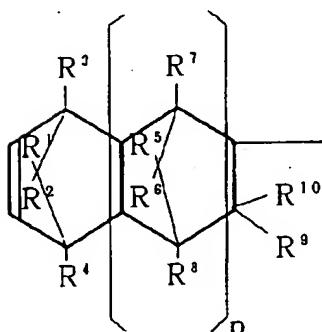
resin composition which consists of (However [A] with [B] with total amount is designated as 100 parts by weight.) biaxial drawing forming, it is acquired polyolefin type biaxially drawn film: [B-1] ethylene and below-mentioned General Formula which itmakes feature [I] or copolymerizing cycloolefin which is displayed with[II], ethylene \* cycloolefin random copolymer, which is acquired

###### 【Chemical Formula 1】

…[I]

(ただし上記式[I]において、nは0または1であり、mは0または正の整数であり、qは0または1であり、R<sup>1</sup>~R<sup>18</sup>ならびにR<sup>a</sup>およびR<sup>b</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子および炭化水素基よりなる群から選ばれる原子または基を表し、R<sup>15</sup>~R<sup>18</sup>は、互いに結合して単環または多環を形成していてもよく、かつ該単環または多環が二重結合を有していてもよく、またR<sup>15</sup>とR<sup>16</sup>とで、またはR<sup>17</sup>とR<sup>18</sup>とでアルキリデン基を形成していてもよい。)

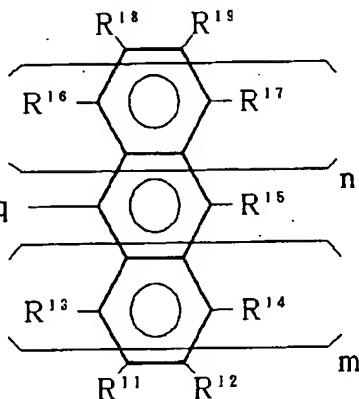
【化2】



…[I]

(However as for n with 0 or 1 , as for m 0 or with the positive integer , as for q with 0 or 1 , as for R<sup>1</sup>~R<sup>18</sup> and R<sup>a</sup> and R<sup>b</sup> , in respective independence, atom or group which is chosen from group which consists of hydrogen atom, halogen atom and hydrocarbon group is displayed in the above Formula [I ] , R<sup>15</sup>~R<sup>18</sup> , connecting mutually, may form monocycle or the polycycle, At same time said monocycle or polycycle has been allowed to have possessed double bond, in addition with R<sup>15</sup> and R<sup>16</sup> , or with R<sup>17</sup> and R<sup>18</sup> to form alkylidene group is possible. )

[Chemical Formula 2]



…[II]

(ただし上記式[II]において、pおよびqは0または正の整数であり、mおよびnは0、1または2であり、R<sup>1</sup>~R<sup>19</sup>はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子および炭化水素基よりなる群から選ばれる原子または基を表し、R<sup>9</sup>またはR<sup>10</sup>が結合している炭素原子と、R<sup>13</sup>が結合している炭素原子またはR<sup>11</sup>が結合している炭素原子とは直接あるいは炭素数1~3のアルキレン基を介して結合していてもよく、またn=m=0のときR<sup>15</sup>とR<sup>12</sup>またはR<sup>15</sup>とR<sup>19</sup>とは互いに結合して単環または多環の芳香族環を形成していてもよい。)

[B-2] 上記式[I]または[II]で表される環状オレフィンの開環重合体または共重合体。

[B-3] 上記[B-2]開環重合体または共重合体の水素化物、および

[B-4] 上記[B-1]、[B-2]または[B-3]のグラフト変性物。

【請求項 2】

[A] 結晶性ポリオレフィンが、結晶化度が30%を超えるポリプロピレンであることを特徴とする請

…[II]

(However as for p and q 0 or with positive integer , as for m and n with 0,1 or 2, as for R<sup>1</sup>~R<sup>19</sup> in respective independence, atom or group which is chosen from group which consists of hydrogen atom, halogen atom and hydrocarbon group is displayed in above Formula [II ] , carbon atom which R<sup>9</sup> or R<sup>10</sup> has connected and, carbon atom which R<sup>13</sup> has connected or carbon atom which R<sup>11</sup> has connected directly or through alkylene group of carbon number 1~3, it is possible to have connected, in addition when being a n=m=0, R<sup>15</sup> and connecting with R<sup>12</sup> or R<sup>15</sup> and R<sup>19</sup> mutually, the monocycle or to form polycyclic aromatic ring it is possible. )

[B-2] above Formula [I ] or ring opening polymer of cycloolefin which is displayed with [II ] or copolymer,

[B-3] above-mentioned [B-2] ring opening polymer or hydrogenation product, of copolymer and

[B-4] description above [B-1], [B-2] or graft-modified substance. of [B-3]

[Claim 2]

[A] crystalline polyolefin, is polypropylene where degree of crystallization exceeds 30% and polyolefin type biaxially

求項1に記載のポリオレフィン系二軸延伸フィルム。

**【請求項 3】**

[B]環状オレフィン系樹脂が、軟化温度が70~200 deg Cであり、かつ135 deg Cデカリソ中で測定される極限粘度[η]が0.05~10dl/gであることを特徴とする請求項1に記載のポリオレフィン系二軸延伸フィルム。

**【請求項 4】**

[A]結晶性ポリオレフィン樹脂と[B]環状オレフィン系樹脂との合計量を100重量%とするとき、[B]環状オレフィン系樹脂が、5~30重量%の量で含有されていることを特徴とする請求項1に記載のポリオレフィン系二軸延伸フィルム。

**【請求項 5】**

[B]環状オレフィン系樹脂が、上記[B-1]エチレン・環状オレフィンランダム共重合体であることを特徴とする請求項1に記載のポリオレフィン系二軸延伸フィルム。

**Specification**

**【発明の詳細な説明】**

**【0001】**

**【発明の技術分野】**

本発明は、ポリオレフィン系二軸延伸フィルムに関する、さらに詳しくは特に防湿性が向上されたポリオレフィン系二軸延伸フィルムに関する。

**【0002】**

**【発明の技術的背景】**

結晶性ポリプロピレンなどの結晶性ポリオレフィンを二軸延伸させて得られるフィルムは、引張強さ、剛性率、表面硬度、衝撃強度、耐寒性などの機械的特性に優れるとともに、光沢、透明性などの光学的特性に優れ、さらに無毒性、無臭性などの食品衛生性にも優れており、従来より食品および医薬品などの分野で包装用フィルムとして広く使用されている。

**【0003】**

このような用途において用いられるポリオレフィン系二軸延伸フィルムには、食品、医薬品等の品質保持のため、より一層のガスバリア性、とくに防湿性が望まれているのが実情である。

**【0004】**

drawn film, which is stated in Claim 1 which is made feature

**[Claim 3]**

[B] cycloolefinic resin, softening temperature with 70 - 200 deg C, intrinsic viscosity [η] which at same time is measured in 135 deg C decalin is 0.05 - 10 dl/g and the polyolefin type biaxially drawn film, which is stated in Claim 1 which is made feature

**[Claim 4]**

When [A] crystalline polyolefin resin and designating total amount of [B] cycloolefinic resin as 100 weight%, polyolefin type biaxially drawn film, which is stated in Claim 1 where [B] cycloolefinic resin, is contained at quantity of 5 - 30 weight% and makes feature

**[Claim 5]**

[B] cycloolefinic resin, is above-mentioned [B-1] ethylene \* cycloolefin random copolymer and polyolefin type biaxially drawn film, which is stated in Claim 1 which is made feature

**[Description of the Invention]**

**[0001]**

**[Technological Field of Invention]**

this invention regards polyolefin type biaxially drawn film, furthermore details regard polyolefin type biaxially drawn film where especially moisture-proofing property improves.

**[0002]**

**[Prior Art]**

biaxial drawing doing crystalline polypropylene or other crystalline polyolefin, film which is acquired, as it is superior in tensile strength, modulus, surface hardness, impact strength, cold resistance or other mechanical property, is superior in gloss, transparency or other optical properties, furthermore we are superior even in nontoxic, odorless or other food hygiene, from until recently we are used widely with foodstuff and drug or other field as packaging film.

**[0003]**

Because of foodstuff, drug or other maintenance of quality, fact that gas barrier property, especially moisture-proofing property of the further is desired is actual condition in polyolefin type biaxially drawn film which is used in this kind of application.

**[0004]**

本発明者らは、このような従来技術に鑑みて、ポリオレフィン系二軸延伸フィルムが従来から有する優れた特性を有するとともに、さらに防湿性も向上されたポリオレフィン系二軸延伸フィルムを得るべく研究した結果、結晶性ポリオレフィンに特定の環状オレフィン系樹脂とさらに必要に応じて水添脂環族系石油樹脂とを、特定の割合で配合してなる樹脂組成物を二軸延伸成形させて得られるポリオレフィン系二軸延伸フィルムは、機械的強度に優れるとともに特に防湿性に優れ、しかも耐油性にも優れていることを見出し、本発明を完成するに至った。

#### 【0005】

なお本出願人は、エチレンと特定の環状オレフィンとを共重合させて得られた環状オレフィン系ランダム共重合体が、耐熱性、耐熱老化性、耐溶剤性および誘電特性に優れていることを見出し、既に出願している(特開昭 60-168708 号公報など)。

#### 【0006】

また本出願人が出願した特開平 2-289637 号公報には、環状オレフィン系重合体から形成されるシートまたはフィルムが開示されている。

このような環状オレフィン系重合体から形成されるシートまたはフィルムは、耐伸長性、ガスバリア性および引裂容易性には優れているが、耐油性の点では一層の改良が求められている。

#### 【0007】

##### 【発明の目的】

本発明は、機械的特性、透明性および食品衛生性に優れるとともに、特に防湿性が向上され、しかも耐油性にも優れたポリオレフィン系二軸延伸フィルムを提供することを目的としている。

#### 【0008】

##### 【発明の概要】

本発明に係るポリオレフィン系二軸延伸フィルムは、[A]結晶性ポリオレフィン;40~98 重量%と、[B]下記[B-1]、[B-2]、[B-3]および[B-4]からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の環状オレフィン系樹脂;2~60 重量%とからなる樹脂組成物を二軸延伸成形させて得られることを特徴としている:[B-1]エチレンと下記一般式[I]または[II]で表される環状オレフィンとを共重合させて得られるエチレン・環状オレフィンランダム共重合体、

As it possesses characteristic where considering to this kind of Prior Art, the polyolefin type biaxially drawn film has these inventors, from until recently and is superior, in order that furthermore polyolefin type biaxially drawn film where also moisture-proofing property improves is obtained, as for result which is researched, in crystalline polyolefin specific cycloolefinic resin furthermore according to need hydrogenated cycloaliphatic petroleum resin, Combining at specific ratio, resin composition which becomes biaxial drawing forming, as it is superior in mechanical strength, it was superior in the especially moisture-proofing property, furthermore it is superior even in oil resistance, it discovered polyolefin type biaxially drawn film which is acquired, this invention reached to completion.

#### 【0005】

Furthermore this applicant, copolymerizing ethylene and specific cycloolefin, cycloolefinic random copolymer which it acquires, is superior in heat resistance, heat ageing resistance, solvent resistance and the dielectric property, you discover, have already applied (Japan Unexamined Patent Publication Showa 60-168708 disclosure etc).

#### 【0006】

In addition, sheet or film which is formed from cycloolefinic polymer is disclosed in Japan Unexamined Patent Publication Hei 2-289637 disclosure which this applicant applies.

sheet or film which is formed from this kind of cycloolefinic polymer is superior in stretching resistance, gas barrier property and tear ease, but in point of oil resistance some improvement is sought.

#### 【0007】

##### 【Objective】

As for this invention, as it is superior in mechanical property, transparency and food hygiene, the especially moisture-proofing property improves, furthermore polyolefin type biaxially drawn film which is superioreven in oil resistance is offered has made objective.

#### 【0008】

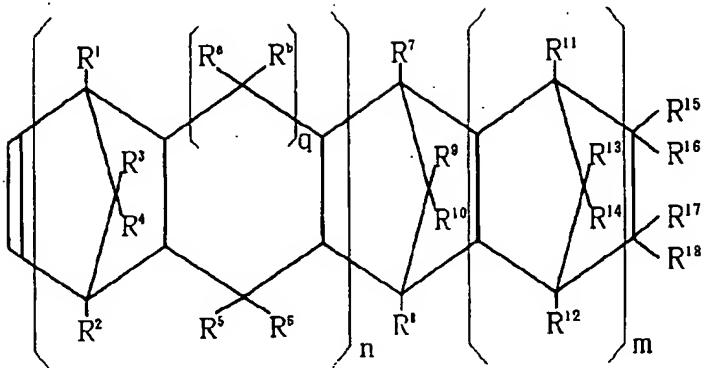
##### 【Gist of Invention】

polyolefin type biaxially drawn film relating to this invention, [A] crystalline polyolefin; 40~98 weight% and [B] description below[B-1], [B-2], [B-3] and cycloolefinic resin of at least 1 kind which is chosen from the group which consists of [B-4]; biaxial drawing forming, is acquired the resin composition which consists of 2~60 weight% has made feature, [B-1] ethylene and below-mentioned General Formula [I] or copolymerizing cycloolefin which is displayed with [II], ethylene \* cycloolefin random copolymer, which is acquired

is acquired

【0009】

【化 3】



[0009]

[Chemical Formula 3]

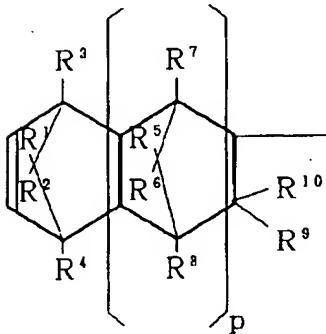
【0010】

…[I]

(ただし上記式[I]において、nは0または1であり、mは0または正の整数であり、qは0または1であり、R¹～R¹⁸ならびにR⁹およびR⁹は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子および炭化水素基よりなる群から選ばれる原子または基を表し、R¹⁵～R¹⁸は、互いに結合して単環または多環を形成してもよく、かつ該単環または多環が二重結合を有してもよく、またR¹⁵とR¹⁶とで、またはR¹⁷とR¹⁸とでアルキリデン基を形成してもよい。)

【0011】

【化 4】



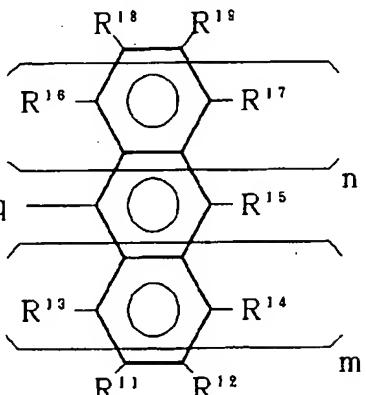
[0010]

…[I]

(However as for n with 0 or 1 , as for m 0 or with the positive integer , as for q with 0 or 1 , as for R¹ ~R¹⁸ and R⁹ and R⁹ , in respective independence; atom or group which is chosen from group which consists of hydrogen atom、halogen atom and hydrocarbon group is displayed in the above Formula [I ] , R¹⁵~R¹⁸ , connecting mutually, may form monocycle or the polycycle, At same time said monocycle or polycycle has been allowed to have possessed double bond, in addition with R¹⁵ and R¹⁶ , or with R¹⁷ and R¹⁸ to form alkylidene group is possible . )

【0011】

[Chemical Formula 4]



【0012】

[0012]

…[II]

(ただし上記式[II]において、p および q は 0 または正の整数であり、m および n は 0, 1 または 2 であり、R<sup>1</sup> ~ R<sup>19</sup> はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子および炭化水素基よりなる群から選ばれる原子または基を表し、R<sup>9</sup> または R<sup>10</sup> が結合している炭素原子と、R<sup>13</sup> が結合している炭素原子または R<sup>11</sup> が結合している炭素原子とは直接あるいは炭素数 1~3 のアルキレン基を介して結合していてもよく、また n=m=0 のとき R<sup>15</sup> と R<sup>12</sup> または R<sup>15</sup> と R<sup>19</sup> とは互いに結合して単環または多環の芳香族環を形成していてもよい。)、[B-2]上記式[I]または[II]で表される環状オレフィンの開環重合体または共重合体、[B-3]上記[B-2]開環重合体または共重合体の水素化物、および[B-4]上記[B-1]、[B-2]または[B-3]のグラフト変性物。

## 【0013】

また本発明に係るポリオレフィン系二軸延伸フィルムを形成する樹脂組成物は、上記[A]結晶性ポリオレフィンおよび[B]環状オレフィン系樹脂の合計量を 100 重量部とするとき、30 重量部以下の量で[C]水添脂環族系石油樹脂を含有していることが好ましい。

## 【0014】

本発明に係るポリオレフィン系二軸延伸フィルムは、機械的特性、透明性および食品衛生性に優れるとともに、特に防湿性が向上され、しかも耐油性にも優れている。

## 【0015】

## 【発明の具体的説明】

以下、本発明に係るポリオレフィン系二軸延伸フィルムについて具体的に説明する。

## 【0016】

本発明に係るポリオレフィン系二軸延伸フィルムは、[A]結晶性ポリオレフィンと、[B]環状オレフィン系樹脂とからなる樹脂組成物から形成される。

## 【0017】

この樹脂組成物は、これらに加えて[C]水添脂環族系石油樹脂を含有していることが好ましい。

まず、このような樹脂組成物を形成する際に用いられる各成分について説明する。

…[II ]

(However as for p and q 0 or with positive integer , as for m and n with 0,1 or 2, as for R<sup>1</sup> ~ R<sup>19</sup> in respective independence, atom or group which is chosen from group which consists of hydrogen atom、 halogen atom and hydrocarbon group is displayed in above Formula [II ], carbon atom which R<sup>9</sup> or R<sup>10</sup> has connected and, carbon atom which R<sup>13</sup> has connected or carbon atom which R<sup>11</sup> has connected directly or through alkylene group of carbon number 1~3, it is possible to have connected, in addition when being a n=m=0, R<sup>15</sup> and connecting with R<sup>12</sup> or R<sup>15</sup> and R<sup>19</sup> mutually, the monocycle or to form polycyclic aromatic ring it is possible. ) [B-2 ] above Formula [I ] or ring opening polymer or copolymer of cycloolefin which is displayed with [II ], [B-3 ] above-mentioned [B-2 ] ring opening polymer or hydrogenation product、 and [B-4 ] description above of copolymer [B-1 ], [B-2 ] or graft-modified substance。 of the[B-3 ]

## [0013]

In addition resin composition which forms polyolefin type biaxially drawn film which relates to the this invention, when above-mentioned [A] crystalline polyolefin and designating total amount off[B ] cycloolefinic resin as 100 parts by weight, contains [C ] hydrogenated cycloaliphatic petroleum resin at the quantity of 30 parts by weight or less, it is desirable .

## [0014]

As for polyolefin type biaxially drawn film which relates to this invention, as it is superior in the mechanical property、 transparency and food hygiene, especially moisture-proofing property to improve, furthermore it is superior even in oil resistance.

## [0015]

## [Embodiment of the Invention]

You explain concretely below, concerning polyolefin type biaxially drawn film which relates to this invention.

## [0016]

polyolefin type biaxially drawn film which relates to this invention is formed from [A ] crystalline polyolefin and resin composition which consists of [B ] cycloolefinic resin.

## [0017]

This resin composition contains [C ] hydrogenated cycloaliphatic petroleum resin in addition to these, it is desirable .

First, when forming this kind of resin composition, you explain concerning each component which is used.

## 【0018】

## [A]結晶性ポリオレフィン

本発明で用いられる結晶性ポリオレフィンは、X線回折法によって測定される結晶化度が、通常30%を超えており、好ましくは45%以上、さらに好ましくは55%以上である。

## 【0019】

この結晶性ポリオレフィンは、23 deg Cにおける引張モジュラスが、通常2000Kg/cm<sup>2</sup>を超えており、好ましくは5000~20000Kg/cm<sup>2</sup>、さらに好ましくは10000~20000Kg/cm<sup>2</sup>である。

## 【0020】

また本発明で用いられる結晶性ポリオレフィンは、下記のような物性を有することが好ましい。

密度が通常0.88~0.92g/cm<sup>3</sup>であり、メルトフロー率(MFR)が通常0.01~300g/10分、好ましくは0.1~100g/10分であり、極限粘度[η](135deg Cのデカリン中で測定)が通常0.5~5dl/gであり、融点が通常120~180deg Cであり、ガラス転移温度が通常-20~20deg Cであり、軟化温度が通常100~170deg Cであることが好ましい。

## 【0021】

このような結晶性ポリオレフィンとしては、具体的に、結晶性ポリプロピレンが挙げられる。

本発明で用いられるポリプロピレンは、プロピレン単独重合体であってもよく、プロピレンと他のα-オレフィンとの共重合体であってもよい。

## 【0022】

プロピレン共重合体を形成する他のα-オレフィンとしては、プロピレンを除く炭素数2~20のα-オレフィンが挙げられ、具体的に、エチレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどが挙げられる。

## 【0023】

本発明で用いられるプロピレンと他のα-オレフィンとの共重合体は、プロピレンから誘導される構成単位を50モル%以上、好ましくは80モル%以上の量で含有している。

## 【0024】

## 【0018】

## [A] crystalline polyolefin

As for crystalline polyolefin which is used with this invention, degree of crystallization which is measured with x-ray diffraction, usually exceeds 30%, preferably 45 % or more, furthermore it is a preferably 55 % or more.

## 【0019】

As for this crystalline polyolefin, tensile modulus in 23 deg C, exceeds usually 2000 Kg/cm<sup>2</sup>, preferably 5000~20000 Kg/cm<sup>2</sup>、furthermore it is a preferably 10000~20000 Kg/cm<sup>2</sup>.

## 【0020】

In addition crystalline polyolefin which is used with this invention as description below has property, it is desirable.

density with usually 0.88 - 0.92 g/cm<sup>3</sup>, melt flow rate (MFR) with usually 0.01 - 300 g/10 min, preferably 0.1~100 g/10 min, intrinsic viscosity [η] (It measures in decalin of 135 deg C) with usually 0.5 - 5 dl/g, the melting point with usually 120 - 180 deg C, glass transition temperature with usually - 20 - 20 deg C, softening temperature is usually 100 - 170 deg C, it is desirable.

## 【0021】

As this kind of crystalline polyolefin, concretely, you can list crystalline polypropylene.

polypropylene which is used with this invention is good even with propylene homopolymer, propylene and other; al-olefin is good even with copolymer.

## 【0022】

The; al of carbon number 2~20 which excludes propylene other; al which forms propylene copolymer as -olefin, you can list -olefin, concretely, can list the ethylene, 1-butene, 1-pentene, 1-hexene, 3-methyl-1-butene, 3-methyl-1-pentene, 3-ethyl-1-pentene, 4-methyl-1-pentene, 4-methyl-1-hexene, 4,4-dimethyl-1-hexene, 4-ethyl-1-hexene, 3-ethyl-1-hexene, 1-octene, 1-decene, 1-dodecene, 1-tetradecene, 1-hexadecene, 1-octadecene, 1-eicosene etc.

## 【0023】

propylene and other; al which are used with this invention -olefin the copolymer contains constituting unit which is induced from propylene at the quantity of 50 mole % or more, preferably 80 mole % or more.

## 【0024】

なお本発明で用いられる結晶性ポリオレフィンは、結晶性を損なわない範囲内で鎖状非共役ジエンから誘導される構成単位および/または環状非共役ジエンから誘導される構成単位を含有していてもよく、通常5モル%以下、好ましくは3モル%以下の量で含有していてもよい。

## 【0025】

上記のような結晶性ポリオレフィンは、従来公知の種々の方法により製造されるが、たとえばトリエチルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物と塩化チタンなどの固体チタン触媒成分とを含む複合触媒を用いて、反応圧力が1~40気圧、反応温度が20~120deg Cの条件下で、プロピレンまたはプロピレンと他の $\alpha$ -オレフィンなどを不飽和炭化水素溶媒中で液相重合させた後、触媒を水で分解して除去し、次いで溶媒を除去することにより製造される。

## 【0026】

## 環状オレフィン系樹脂[B]

本発明で用いられる環状オレフィン系樹脂としては、[B-1]エチレンと下記式[I]または[II]で表される環状オレフィンとのランダム共重合体、[B-2]式[I]または[II]で表される環状オレフィンの開環重合体または共重合体、[B-3]上記[B-2]開環重合体または共重合体の水素化物、または[B-4]上記[B-1]、[B-2]または[B-3]のグラフト変性物を挙げることができる。

## 【0027】

このような環状オレフィン系樹脂と結晶性ポリオレフィンと混練した場合に、得られる組成物は海島構造をとり、環状オレフィン系樹脂は海部分となり、結晶性ポリオレフィンは島部分となる。

このようにして海部分に環状オレフィンが存在することによって、結晶性ポリオレフィンの防湿性が改良され、しかも機械的強度にも優れたポリオレフィン系二軸延伸フィルムが得られるのであろうと考えられる。

## 【0028】

本発明で用いられる環状オレフィン系樹脂は、サーマル・メカニカル・アナライザーで測定した軟化温度(TMA)が70~200deg Cであり、好ましくは100~180deg C、さらに好ましくは10~180deg Cである。

## 【0029】

Furthermore crystalline polyolefin which is used with this invention may contain the constituting unit which is induced from constituting unit and/or annular unconjugated diene which inside range which does not impair crystalline is induced from linked unconjugated diene, at quantity of usually 5 mole % or less, preferably 3 mole % or less to contain is possible.

## 【0025】

As description above crystalline polyolefin is produced by various methods of prior public knowledge, but reaction pressure 1 - 40 atmosphere, reaction temperature under condition of 20 - 120 deg C, the propylene or propylene and in unsaturated hydrocarbon solvent after liquid phase polymerization, disassembling the catalyst with water, removes other; al-olefin making use of the compound catalyst which includes for example triethyl aluminum or other organo-aluminum compound and titanium chloride or other solid titanium catalyst component, Next it is produced by removing solvent.

## 【0026】

## cycloolefinic resin [B]

Of [B-1] ethylene and below-mentioned Formula [I] or cycloolefin which are displayed with [II] [I] or of ring opening polymer of cycloolefin which is displayed with [II] or copolymer, of [B-3] above-mentioned [B-2] ring opening polymer or random copolymer, [B-2] Formula of hydrogenation product, of copolymer or [B-4] description above [B-1], [B-2] or graft-modified substance of [B-3] can be listed as the cycloolefinic resin which is used with this invention.

## 【0027】

When this kind of cycloolefinic resin and crystalline polyolefin it kneaded, composition which is acquired takes island-in-sea structure, cycloolefinic resin reaches sea part amount, crystalline polyolefin becomes island portion.

moisture-proofing property of crystalline polyolefin will be improved by sea part amount it exists by, this way cycloolefin, it is thought furthermore that polyolefin type biaxially drawn film which is superior even in mechanical strength probably will be acquired.

## 【0028】

As for cycloolefinic resin which is used with this invention, softening temperature (TMA) which was measured with thermal \* mechanical \* analyzer with 70 - 200 deg C, preferably 100~180 deg C, furthermore is preferably 10~180 deg C.

## 【0029】

また環状オレフィン系樹脂は、135 deg C のデカリン中で測定した極限粘度[ $\eta$ ]が0.05~10dl/g であり、好ましくは 0.3~2.0dl/g、さらに好ましくは 0.4~1.2dl/g である。

## 【0030】

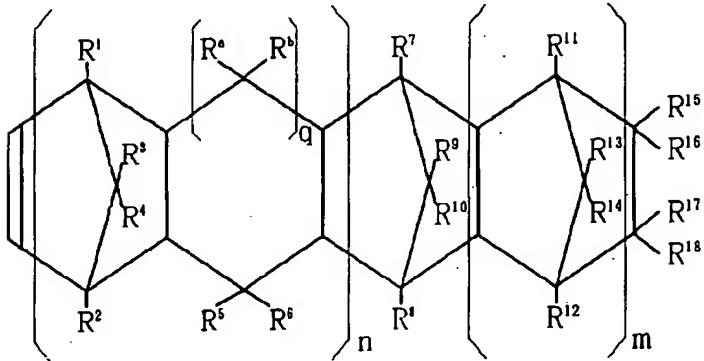
さらにこの環状オレフィン系樹脂は、ガラス転移点( $T_g$ )が、通常 50~190 deg C、好ましくは 80~170 deg C であり、X線回折法によって測定した結晶化度が、通常 0~20%、好ましくは 0~2% である。

## 【0031】

ここでまず、上記のような環状オレフィン樹脂を形成する際に用いられる一般式[I]または[II]で表される環状オレフィンについて説明する。

## 【0032】

## 【化5】



## 【0033】

…[I]

ただし上記式[I]において、n は 0 または 1 であり、m は 0 または正の整数であり、q は 0 または 1 である。

なお q が 1 の場合には、R<sup>a</sup> および R<sup>b</sup> は、それぞれ独立に、下記の原子または炭化水素基を表し、q が 0 の場合には、それぞれの結合手が結合して 5員環を形成する。

## 【0034】

上記式[I]において、R<sup>1</sup>~R<sup>18</sup> ならびに R<sup>a</sup>、R<sup>b</sup> は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子および炭化水素基よりなる群から選ばれる原子または基を表す。

## 【0035】

In addition as for cycloolefinic resin, intrinsic viscosity [ $\eta$ ] which was measured in decalin of 135 deg C with 0.05 - 10 dl/g , preferably 0.3~2.0 dl/g, furthermore is preferably 0.4~1.2 dl/g.

## 【0030】

Furthermore as for this cycloolefinic resin, glass transition temperature ( $T_g$ ), with usually 50 -190 deg C, preferably 80~170 deg C, degree of crystallization which was measured with x-ray diffraction , usually 0~20%, is preferably 0~2%.

## 【0031】

When first, as description above forming cycloolefin resin here, you explain General Formula which is used [I] or concerning cycloolefin which is displayedwith [II].

## 【0032】

## [Chemical Formula 5]

## 【0033】

…[I]

However as for n with 0 or 1 , as for m 0 or with the positive integer , as for q they are 0 or 1 in above Formula [I].

Furthermore when q 1 is, R<sup>a</sup> and R<sup>b</sup> , in the respective independence, below-mentioned atom or hydrocarbon group isdisplayed, when q 0 is, respective bond connecting, 5-member ring are formed.

## 【0034】

In above Formula [I], R<sup>1</sup>~R<sup>18</sup> and R<sup>a</sup> , R<sup>b</sup> in respectiveindependence, display atom or group which is chosen from group whichconsists of hydrogen atom, halogen atom and hydrocarbon group.

## 【0035】

ここで、ハロゲン原子は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子である。

また炭化水素基としては、それぞれ独立に、通常、炭素原子数 1~20 のアルキル基、炭素原子数 1~20 のハロゲン化アルキル基、炭素原子数 3~15 のシクロアルキル基または芳香族炭化水素基が挙げられる。

より具体的には、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、アミル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基およびオクタデシル基が挙げられ、ハロゲン化アルキルとしては、上記のようなアルキル基を形成している水素原子の少なくとも一部がフッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子で置換された基が挙げられる。

#### 【0036】

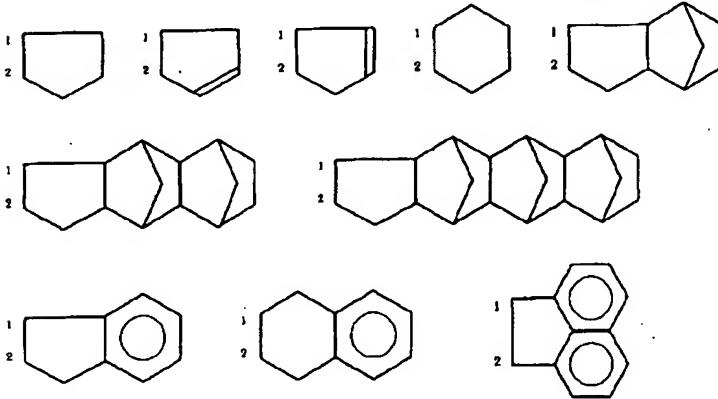
シクロアルキル基としては、シクロヘキシル基が挙げられ、芳香族炭化水素基としては、フェニル基、ナフチル基などが挙げられる。

さらに、上記式[I]において、 $R^{15}$ と $R^{16}$ とが、 $R^{17}$ と $R^{18}$ とが、 $R^{15}$ と $R^{17}$ とが、 $R^{16}$ と $R^{18}$ とが、 $R^{15}$ と $R^{18}$ とが、あるいは $R^{16}$ と $R^{17}$ とがそれぞれ結合して(互いに共同して)、単環または多環を形成していてもよく、しかもこのようにして形成された単環または多環が二重結合を有していてもよい。

ここで形成される単環または多環としては、具体的に以下のようものが挙げられる。

#### 【0037】

##### 【化 6】



#### 【0038】

なお上記例示において、1 または 2 の番号を賦した炭素原子は、式[I]においてそれぞれ

Here, halogen atom is fluorine atom, chlorine atom, bromine atom or iodine atom.

In addition usually, you can list to respective independence, the cycloalkyl group or aromatic hydrocarbon group of halogenated alkyl group, number of carbon atoms 3~15 of alkyl group, number of carbon atoms 1~20 of number of carbon atoms 1~20 as the hydrocarbon group.

More concretely, you can list methyl group, ethyl group, propyl group, isopropyl group, amyl group, hexyl group, octyl group, decyl group, dodecyl group and octadecyl group as alkyl group, as described above you can list group where hydrogen atom which forms alkyl group part is substituted at least with fluorine atom, chlorine atom, bromine atom or iodine atom as alkyl halide.

#### 【0036】

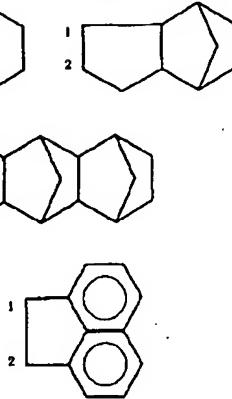
As cycloalkyl group, you can list cyclohexyl group, you can list phenyl group, naphthyl group etc as aromatic hydrocarbon group.

Furthermore,  $R^{15}$  and  $R^{16}$ ,  $R^{17}$  and  $R^{18}$ , the  $R^{15}$  and  $R^{17}$ ,  $R^{16}$  and  $R^{18}$ ,  $R^{15}$  and  $R^{18}$ , or  $R^{16}$  and  $R^{17}$  connecting respectively in above Formula [I], (Cooperating mutually), it is possible to form monocycle or polycycle, Furthermore monocycle or polycycle which was formed in this way has been allowed to have possessed double bond.

Like below you can list thing concretely as monocycle or polycycle which is formed here.

#### 【0037】

##### 【Chemical Formula 6】



#### 【0038】

carbon atom which number of 1 or 2 is done  
respective  $R^{15}$  ( $R^{16}$ ) or displays carbon atom which  $R^{17}$  ( $R^{18}$ )

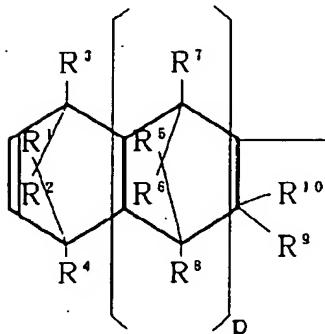
$R^{15}(R^{16})$ または $R^{17}(R^{18})$ が結合している炭素原子を表す。

また、 $R^{15}$ と $R^{16}$ とで、または $R^{17}$ と $R^{18}$ とでアルキリデン基を形成してもよい。

このようなアルキリデン基は、通常は炭素原子数2~20のアルキリデン基であり、このようなアルキリデン基の具体的な例としては、エチリデン基、プロピリデン基およびイソプロピリデン基が挙げられる。

[0039]

[化7]



[0040]

…[II]

ただし式[II]において、pおよびqは0または正の整数であり、mおよびnは0、1または2である。

[0041]

また、 $R^1 \sim R^{19}$ はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基およびアルコキシ基からなる群から選ばれる原子または基を表す。

ここでハロゲン原子は、上記式[II]におけるハロゲン原子と同じである。

[0042]

また炭化水素基としては、それぞれ独立に、通常、炭素原子数1~20のアルキル基、炭素原子数1~20のハロゲン化アルキル基、炭素原子数3~15のシクロアルキル基または芳香族炭化水素基が挙げられる。

より具体的には、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、アミ

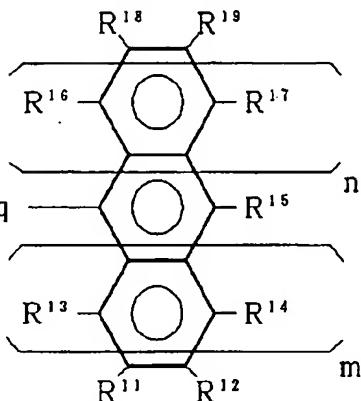
has connected in the Formula [I] furthermore at time of above-mentioned illustrating.

In addition, with  $R^{15}$  and  $R^{16}$ , or with  $R^{17}$  and the  $R^{18}$  it is possible to form alkylidene group.

As for this kind of alkylidene group, usually with alkylidene group of number of carbon atoms 2~20, you can list ethylidene group, propylidene group and isopropylidene group as concrete example of this kind of alkylidene group.

[0039]

[Chemical Formula 7]



[0040]

…[II]

However as for p and q 0 or with positive integer, as for m and n 0, 1 or 2 is in Formula [II].

[0041]

In addition,  $R^1 \sim R^{19}$  in respective independence, displays the atom or group which is chosen from group which consists of hydrogen atom, halogen atom, hydrocarbon group and alkoxy group.

Here as for halogen atom, it is same as halogen atom in above Formula [I].

[0042]

In addition usually, you can list to respective independence, the cycloalkyl group or aromatic hydrocarbon group of halogenated alkyl group, number of carbon atoms 3~15 of alkyl group, number of carbon atoms 1~20 of number of carbon atoms 1~20 as the hydrocarbon group.

More concretely, you can list methyl group, ethyl group, propyl group, isopropyl group, amyl group, hexyl

ル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基およびオクタデシル基が挙げられ、ハロゲン化アルキルとしては、上記のようなアルキル基を形成している水素原子の少なくとも一部がフッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子で置換された基が挙げられる。

## 【0043】

シクロアルキル基としては、シクロヘキシル基が挙げられ、芳香族炭化水素基としては、アリール基、アラルキル基などが挙げられ、具体的には、フェニル基、トリル基、ナフチル基、ベンジル基、フェニルエチル基などが挙げられる。

## 【0044】

アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基などが挙げられる。

ここで、 $R^9$  および  $R^{10}$  が結合している炭素原子と、 $R^{13}$  が結合している炭素原子または  $R^{11}$  が結合している炭素原子とは直接あるいは炭素原子数 1~3 のアルキレン基を介して結合していくてもよい。

すなわち、上記二個の炭素原子がアルキレン基を介して結合している場合には、 $R^9$  および  $R^{13}$  で表される基が、または、 $R^{10}$  および  $R^{11}$  で表される基が互いに共同して、メチレン基(-CH<sub>2</sub>-)、エチレン基(-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-)またはプロピレン基(-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-)の内のいずれかのアルキレン基を形成している。

## 【0045】

さらに、 $n=m=0$  のとき、 $R^{15}$  と  $R^{12}$  または  $R^{15}$  と  $R^{19}$  とは互いに結合して単環または多環の芳香族環を形成していくてもよい。

この場合の単環または多環の芳香族環の例としては、 $n=m=0$  のとき  $R^{15}$  と  $R^{12}$  がさらに芳香族環を形成している以下に記載する基を挙げることができる。

## 【0046】

## 【化 8】

group、octyl group、decyl group、dodecyl group and octadecyl group as alkyl group, as described above you can list group where hydrogen atom which forms alkyl group part is substituted at least with fluorine atom、chlorine atom、bromine atom or iodine atom as alkyl halide.

## [0043]

As cycloalkyl group, you can list cyclohexyl group, you can list aryl group、aralkyl group etc as aromatic hydrocarbon group, concretely, can list phenyl group、tolyl group、naphthyl group、benzyl group、phenylethyl group etc.

## [0044]

As alkoxy group, you can list methoxy group、ethoxy group、propoxy group etc.

Here, carbon atom and  $R^{13}$  has connected carbon atom which  $R^9$  and  $R^{10}$  have connected or carbon atom which  $R^{11}$  has connected directly or through alkylene group of number of carbon atoms 1~3, it is possible to have connected.

namely, above-mentioned two carbon atom through alkylene group, when it has connected, group which is displayed with  $R^9$  and  $R^{13}$  cooperating, or, group which is displayed with  $R^{10}$  and the  $R^{11}$  mutually, methylene group (-CH<sub>2</sub>-), ethylene group (-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-) or alkylene group of any among propylene group (-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-) is formed.

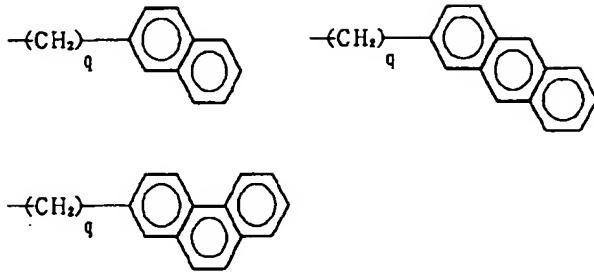
## [0045]

Furthermore, at time of  $n=m=0$ ,  $R^{15}$  and connecting with  $R^{12}$  or  $R^{15}$  and  $R^{19}$  mutually, it is possible to form monocycle or polycyclic aromatic ring.

As monocycle in this case or example of polycyclic aromatic ring, at time of the  $n=m=0$   $R^{15}$  and  $R^{12}$  furthermore below forming aromatic ring, can list basis which is stated.

## [0046]

## [Chemical Formula 8]



## 【0047】

上記例示において、q は式[II]におけるの q と同じ意味である。

上記のような式[I]または[II]で表される環状オレフィンとしては、

具体的には、

ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2- エン誘導体、

テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>] -3- ドデセン誘導体、

ヘキサシクロ[6.6.1.1<sup>3,6</sup>.1<sup>10,13</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,14</sup>] -4- ヘプタデセン誘導体、

オクタシクロ[8.8.0.1<sup>2,9</sup>.1<sup>4,7</sup>.1<sup>11,18</sup>.1<sup>13,16</sup>.0<sup>3,8</sup>.0<sup>12,17</sup>] -5- ドコセン誘導体、

ペンタシクロ[6.6.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,14</sup>] -4- ヘキサデセン誘導体、

ヘプタシクロ-5- エイコセン誘導体、ヘプタシクロ-5- ヘンエイコセン誘導体、トリシクロ[4.3.0.1<sup>2,5</sup>] -3- デセン誘導体、トリシクロ[4.3.0.1<sup>2,5</sup>] -3- ウンデセン誘導体、ペンタシクロ[6.5.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,13</sup>] -4- ペンタデセン誘導体、ペンタシクロ[7.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>9,12</sup>.0<sup>8,13</sup>] -3- ペンタデセン誘導体、ペンタシクロ[8.7.0.1.3.6.1<sup>10,17</sup>.1<sup>12,15</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>11,16</sup>] -4- エイコセン誘導体、ノナシクロ[10.9.1.1<sup>4,7</sup>.1<sup>13,20</sup>.1<sup>15,18</sup>.0<sup>3,8</sup>.0<sup>2,10</sup>.0<sup>12,21</sup>.0<sup>14,19</sup>] -5- ペンタコセン誘導体、ペンタシクロ[8.4.0.1<sup>2,3</sup>.1<sup>9,12</sup>.0<sup>8,13</sup>] -3- ヘキサデセン誘導体、ペンタシクロ[8.8.0.1<sup>4,7</sup>.1<sup>11,18</sup>.1<sup>13,16</sup>.0<sup>3,8</sup>.0<sup>12,17</sup>] -5- ヘンエイコセン誘導体、ノナシクロ[10.10.1.1<sup>5,8</sup>.1<sup>14,21</sup>.1<sup>16,19</sup>.0<sup>2,11</sup>.0<sup>4,9</sup>.0<sup>13,22</sup>.0<sup>15,20</sup>] -5- ヘキサコセン誘導体、1,4-メタノ-1,4,4a,9a-テトラヒドロフルオレン誘導体、1,4-メタノ-1,4,4a,5,10,10a-ヘキサヒドロアントラセン誘導体、シクロペンタジエン-アセナフチレン付加物などが挙げられる。

## 【0048】

## 【0047】

At time of above-mentioned illustrating, q in Formula [II], it is same meaning as q.

As description above Formula [I] or as cycloolefin which is displayed with [II],

Concrete,

bicyclo [2.2.1] hepto -2- en derivative,

tetra cyclo [4.4.0.1 <sup>2,5,1<sup>7,10 ] -3 -dodecene derivative,

hexa cyclo [6.6.1.1 <sup>3,6,1<sup>10,13 .0<sup>2,7,0<sup>9,14 ] -4 -heptadecene derivative,

octa cyclo [8.8.0.1 <sup>2,9,1<sup>4,7,1<sup>11,18,1<sup>13,16,0<sup>3,8,0<sup>12,17 ] -5 -docosene derivative,

penta cyclo [6.6.1.1 <sup>3,6,0<sup>2,7,0<sup>9,14 ] -4 -hexadecene derivative,

heptacyclo-5- eicosene derivative, heptacyclo-5- heneicosane derivative, tricyclo [4.3.0.1 <sup>2,5 ] -3 -decene derivative, tricyclo [4.3.0.1 <sup>2,5 ] -3 -undecene derivative, penta cyclo [6.5.1.1 <sup>3,6,0<sup>2,7,0<sup>9,13 ] -4 -penta decene derivative, penta

cyclopenta decadiene derivative, penta cyclo [7.4.0.1 <sup>2,5,1<sup>9,12,0<sup>8,13 ] -3 -penta decene derivative, penta

cyclo [8.7.0.1.3.6.1 <sup>10,17,1<sup>12,15,0<sup>2,7,0<sup>11,16 ] -4 -eicosene derivative, nonacyclo [10.9.1.1 <sup>4,7,1<sup>13,20,1<sup>15,18,0<sup>3,8,0<sup>2,10,0<sup>12,21,0<sup>14,19 ] -5 -pentacosene

derivative, penta cyclo [8.4.0.1 <sup>2,3,1<sup>9,12,0<sup>8,13 ] -3 -hexadecene derivative, penta cyclo [8.8.0.1 <sup>4,7,1<sup>11,18,1<sup>13,16,0<sup>3,8,0<sup>12,17 ] -5 -heneicosane derivative,

nonacyclo [10.10.1.1 <sup>5,8,1<sup>14,21,1<sup>16,19,0<sup>2,11,0<sup>4,9,0<sup>13,22,0<sup>15,20 ] - you can list

5-hexacosene derivative, 1, 4- methano-1,4,4a,5,10,10a-hexahydro fluorene derivative, 1, 4- methano-1,4,4a,5,10,10a-hexahydro anthracene derivative, cyclopentadien-acenaphthylene adduct etc.

## 【0048】

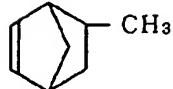
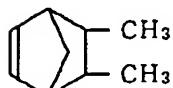
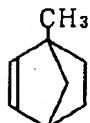
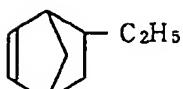
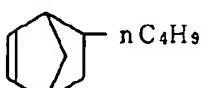
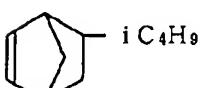
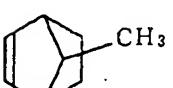
以下に上記のような式[I]または[II]で表される環状オレフィンのより具体的な例を示す。

【0049】

【化 9】



ビシクロ [2.2.1] ヘプト-2-エン

6-メチルビシクロ  
[2.2.1] ヘプト-2-エン5,6-ジメチルビシクロ  
[2.2.1] ヘプト-2-エン1-メチルビシクロ  
[2.2.1] ヘプト-2-エン6-エチルビシクロ  
[2.2.1] ヘプト-2-エン6-n-ブチルビシクロ  
[2.2.1] ヘプト-2-エン6-イソブチルビシクロ  
[2.2.1] ヘプト-2-エン7-メチルビシクロ  
[2.2.1] ヘプト-2-エン

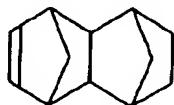
などの ビシクロ [2.2.1] ヘプト-2-エン誘導体：

【0050】

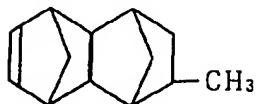
【化 10】

【0050】

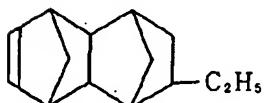
【Chemical Formula 10】



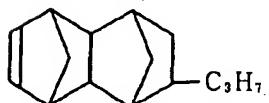
テトラシクロ [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>] -3-ドデセン



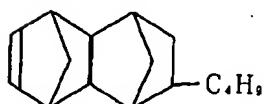
8-メチルテトラシクロ [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>] -3-ドデセン



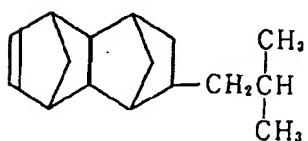
8-エチルテトラシクロ [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>] -3-ドデセン



8-プロピルテトラシクロ [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>] -3-ドデセン



8-ブチルテトラシクロ [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>] -3-ドデセン



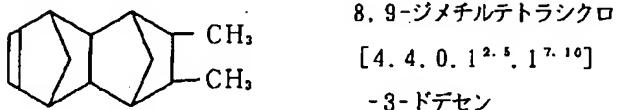
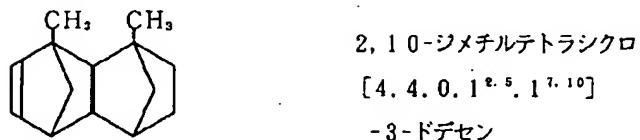
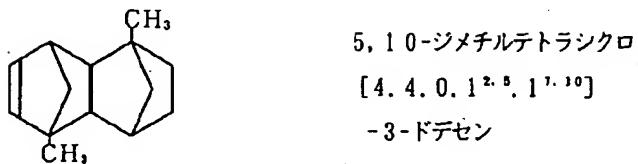
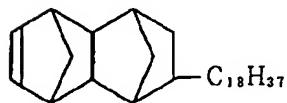
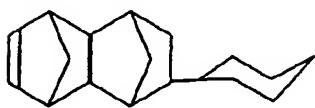
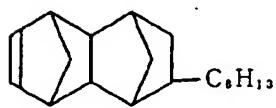
8-イソブチルテトラシクロ [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>] -3-ドデセン

【0051】

【化 11】

【0051】

[Chemical Formula 11]

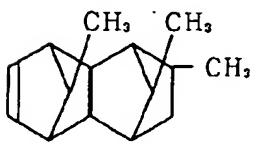
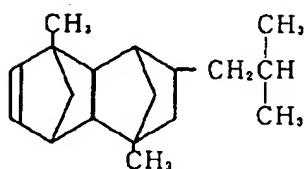
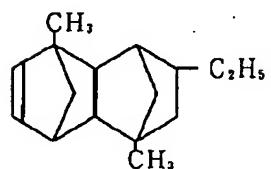
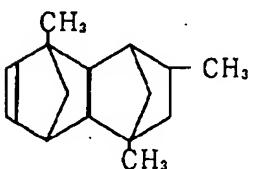
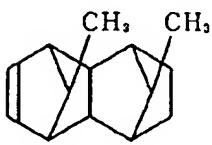
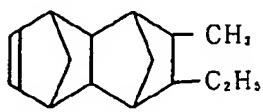


【0052】

【化 12】

【0052】

[Chemical Formula 12]

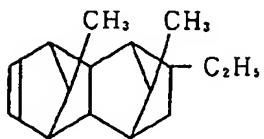


【0053】

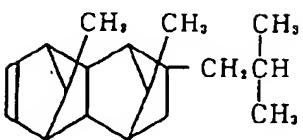
【化 13】

【0053】

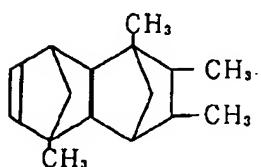
[Chemical Formula 13]



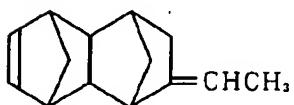
9-エチル-11,12-ジメチルテトラ  
シクロ [4.4.0.1<sup>2.5</sup>.1<sup>7.10</sup>]  
-3-ドデセン



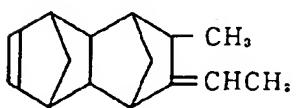
9-イソブチル-11,12-  
ジメチルテトラシクロ  
[4.4.0.1<sup>2.5</sup>.1<sup>7.10</sup>] -3-ドデセン



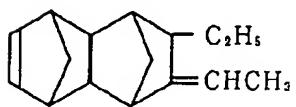
5,8,9,10-テトラメチル  
テトラシクロ  
[4.4.0.1<sup>2.5</sup>.1<sup>7.10</sup>] -3-ドデセン



8-エチリデンテトラシクロ  
[4.4.0.1<sup>2.5</sup>.1<sup>7.10</sup>]  
-3-ドデセン



8-エチリデン-9-メチルテトラ  
シクロ [4.4.0.1<sup>2.5</sup>.1<sup>7.10</sup>]  
-3-ドデセン



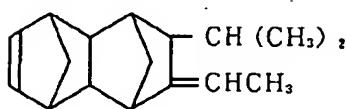
8-エチリデン-9-エチルテトラ  
シクロ [4.4.0.1<sup>2.5</sup>.1<sup>7.10</sup>]  
-3-ドデセン

【0054】

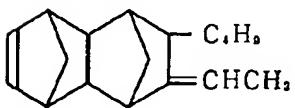
【化 14】

【0054】

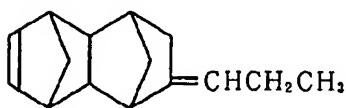
[Chemical Formula 14]



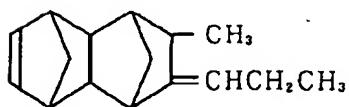
8-エチリデン-9-イソプロピルテトラ  
シクロ [4.4.0.1<sup>2.5</sup>.1<sup>7.10</sup>]  
-3-ドデセン



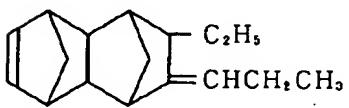
8-エチリデン-9-ブチルテトラ  
シクロ [4.4.0.1<sup>2.5</sup>.1<sup>7.10</sup>]  
-3-ドデセン



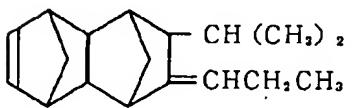
8-n-プロピリデンテトラシクロ  
[4.4.0.1<sup>2.5</sup>.1<sup>7.10</sup>]  
-3-ドデセン



8-n-プロピリデン  
-9-メチルテトラシクロ  
[4.4.0.1<sup>2.5</sup>.1<sup>7.10</sup>] -3-ドデセン



8-n-プロピリデン  
-9-エチルテトラシクロ  
[4.4.0.1<sup>2.5</sup>.1<sup>7.10</sup>] -3-ドデセン



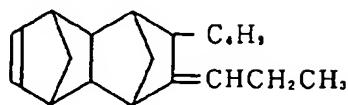
8-n-プロピリデン-9-イソプロピル  
テトラシクロ  
[4.4.0.1<sup>2.5</sup>.1<sup>7.10</sup>] -3-ドデセン

【0055】

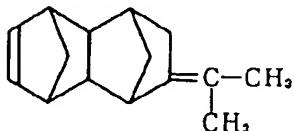
【化15】

【0055】

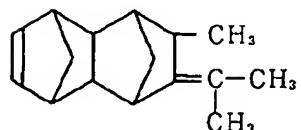
[Chemical Formula 15]



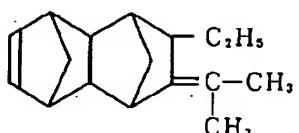
8-n-ブロピリデン-9-ブチルテトラ  
シクロ [4. 4. 0. 1<sup>2. 5. 1<sup>7. 10]</sup>]  
-3-ドデセン</sup>



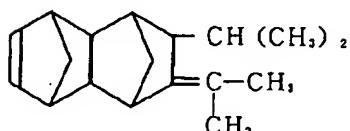
8-イソプロピリデンテトラシクロ  
[4. 4. 0. 1<sup>2. 5. 1<sup>7. 10]</sup>]  
-3-ドデセン</sup>



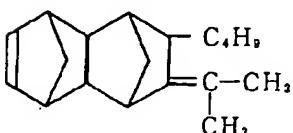
8-イソプロピリデン  
-9-メチルテトラシクロ  
[4. 4. 0. 1<sup>2. 5. 1<sup>7. 10]</sup>] -3-ドデセン</sup>



8-イソプロピリデン  
-9-エチルテトラシクロ  
[4. 4. 0. 1<sup>2. 5. 1<sup>7. 10]</sup>] -3-ドデセン</sup>



8-イソプロピリデン-9-イソプロピル  
テトラシクロ  
[4. 4. 0. 1<sup>2. 5. 1<sup>7. 10]</sup>] -3-ドデセン</sup>



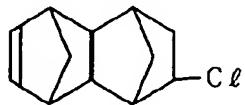
8-イソプロピリデン-9-ブチルテトラ  
シクロ [4. 4. 0. 1<sup>2. 5. 1<sup>7. 10]</sup>]  
-3-ドデセン</sup>

【0056】

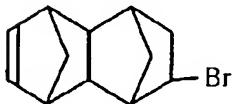
【化 16】

【0056】

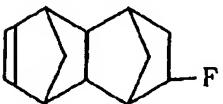
[Chemical Formula 16]



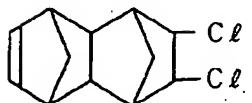
8-クロロテトラシクロ  
[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>] -3-ドデセン



8-ブロモテトラシクロ  
[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>] -3-ドデセン



8-フルオロテトラシクロ  
[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>] -3-ドデセン



8,9-ジクロロテトラシクロ  
[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>] -3-ドデセン

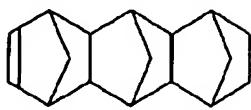
などのテトラシクロ [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>] -3-  
ドデセン誘導体；

【0057】

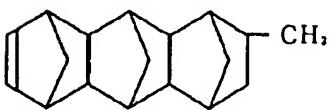
【化17】

【0057】

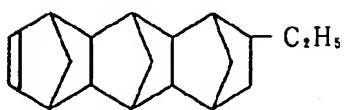
[Chemical Formula 17]



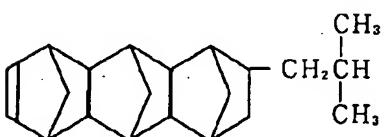
ヘキサシクロ

[6. 6. 1. 1<sup>3. 6.</sup> 1<sup>10. 13.</sup> 0<sup>2. 7.</sup>0<sup>9. 14.]</sup> -4-ヘプタデセン

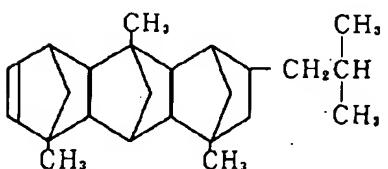
12-メチルヘキサシクロ

[6. 6. 1. 1<sup>3. 6.</sup> 1<sup>10. 13.</sup> 0<sup>2. 7.</sup>0<sup>9. 14.]</sup> -4-ヘプタデセン

12-エチルヘキサシクロ

[6. 6. 1. 1<sup>3. 6.</sup> 1<sup>10. 13.</sup> 0<sup>2. 7.</sup>0<sup>9. 14.]</sup> -4-ヘプタデセン

12-イソブチルヘキサシクロ

[6. 6. 1. 1<sup>3. 6.</sup> 1<sup>10. 13.</sup> 0<sup>2. 7.</sup>0<sup>9. 14.]</sup> -4-ヘプタデセン1, 6, 10-トリメチル-12-  
イソブチルヘキサシクロ [6. 6. 1.  
1<sup>3. 6.</sup> 1<sup>10. 13.</sup> 0<sup>2. 7.</sup> 0<sup>9. 14.]</sup>  
-4-ヘプタデセン

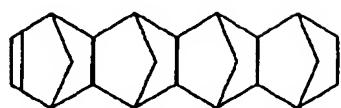
などのヘキサシクロ [6. 6. 1. 1<sup>3. 6.</sup> 1<sup>10. 13.</sup> 0<sup>2. 7.</sup>  
0<sup>9. 14.]</sup> -4-ヘプタデセン誘導体：

【0058】

[0058]

【化 18】

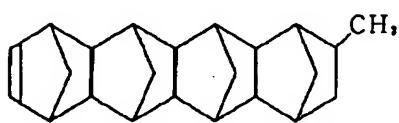
[Chemical Formula 18]



オクタシクロ

[8. 8. 0. 1<sup>2. 9.</sup>, 1<sup>4. 7.</sup>, 1<sup>11. 18.</sup>  
1<sup>13. 16.</sup>, 0<sup>3. 8.</sup>, 0<sup>12. 17.</sup>]

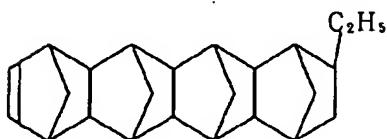
-5-ドコセン



15-メチルオクタシクロ

[8. 8. 0. 1<sup>2. 9.</sup>, 1<sup>4. 7.</sup>, 1<sup>11. 18.</sup>  
1<sup>13. 16.</sup>, 0<sup>3. 8.</sup>, 0<sup>12. 17.</sup>]

-5-ドコセン



15-エチルオクタシクロ

[8. 8. 0. 1<sup>2. 9.</sup>, 1<sup>4. 7.</sup>, 1<sup>11. 18.</sup>  
1<sup>13. 16.</sup>, 0<sup>3. 8.</sup>, 0<sup>12. 17.</sup>]

-5-ドコセン

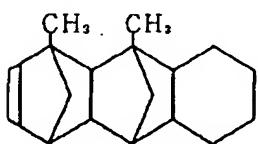
などのオクタシクロ [8. 8. 0. 1<sup>2. 9.</sup>, 1<sup>4. 7.</sup>, 1<sup>11. 18.</sup>  
1<sup>13. 16.</sup>, 0<sup>3. 8.</sup>, 0<sup>12. 17.</sup>] -5-ドコセン誘導体；



ペンタシクロ

[6. 6. 1. 1<sup>3. 6.</sup>, 0<sup>2. 7.</sup>, 0<sup>9. 14.</sup>]

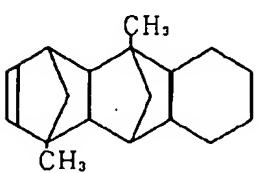
-4-ヘキサデセン



1, 3-ジメチルペンタシクロ

[6. 6. 1. 1<sup>3. 6.</sup>, 0<sup>2. 7.</sup>, 0<sup>9. 14.</sup>]

-4-ヘキサデセン



1, 6-ジメチルペンタシクロ

[6. 6. 1. 1<sup>3. 6.</sup>, 0<sup>2. 7.</sup>, 0<sup>9. 14.</sup>]

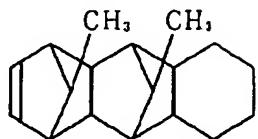
-4-ヘキサデセン

【0059】

【化19】

【0059】

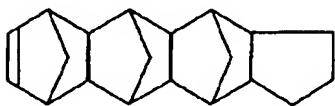
【Chemical Formula 19】



15,16-ジメチルペンタシクロ  
[6.6.1.1<sup>3.6</sup>.0<sup>2.7</sup>.0<sup>9.14</sup>]  
-4-ヘキサデセン

などのペンタシクロ [6.6.1.1<sup>3.6</sup>.0<sup>2.7</sup>.0<sup>9.14</sup>]

-4-ヘキサデセン誘導体：



ヘプタシクロ [8.7.0.1<sup>2.9</sup>.  
1<sup>4.7</sup>.1<sup>11.17</sup>.0<sup>3.8</sup>.0<sup>12.16</sup>]  
-5-エイコセン

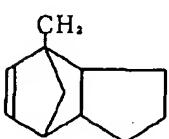


ヘプタシクロ [8.8.0.1<sup>2.9</sup>.  
1<sup>4.7</sup>.1<sup>11.18</sup>.0<sup>3.8</sup>.0<sup>12.17</sup>]  
-5-ヘンエイコセン

などのヘプタシクロ-5-エイコセン誘導体あるいは  
ヘプタシクロ-5-ヘンエイコセン誘導体：



トリシクロ  
[4.3.0.1<sup>2.5</sup>] -3-テセン



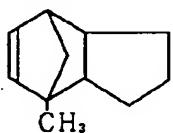
2-メチルトリシクロ  
[4.3.0.1<sup>2.5</sup>] -3-テセン

【0060】

【化 20】

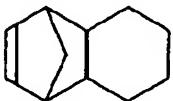
【0060】

[Chemical Formula 20]

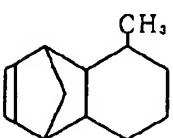


5-メチルトリシクロ  
[4. 3. 0. 1<sup>2. 5</sup>] -3-デセン

などのトリシクロ [4. 3. 0. 1<sup>2. 5</sup>] -3-デセン誘導体：

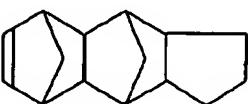


トリシクロ  
[4. 4. 0. 1<sup>2. 5</sup>] -3-ウンデセン

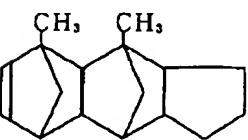


10-メチルトリシクロ  
[4. 4. 0. 1<sup>2. 5</sup>] -3-ウンデセン

などのトリシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2. 5</sup>] -3-ウンデセン誘導体：



ペンタシクロ  
[6. 5. 1. 1<sup>3. 6</sup>. 0<sup>2. 7</sup>. 0<sup>9. 12</sup>]  
-4-ペンタデセン



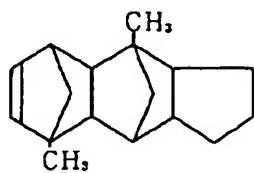
1, 3-ジメチルペンタシクロ  
[6. 5. 1. 1<sup>3. 6</sup>. 0<sup>2. 7</sup>. 0<sup>9. 12</sup>]  
-4-ペンタデセン

【0061】

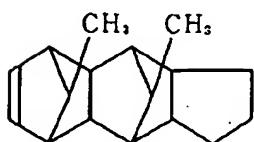
【化 21】

【0061】

[Chemical Formula 21]

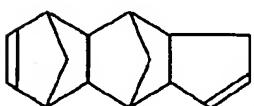


1, 6-ジメチルペントシクロ  
[6. 5. 1. 1<sup>3. 6</sup>. 0<sup>2. 7</sup>. 0<sup>8. 13</sup>]  
-4-ペントデセン



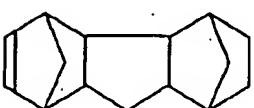
14, 15-ジメチルペントシクロ  
[6. 5. 1. 1<sup>3. 6</sup>. 0<sup>2. 7</sup>. 0<sup>8. 13</sup>]  
-4-ペントデセン

などのペントシクロ [6. 5. 1. 1<sup>3. 6</sup>. 0<sup>2. 7</sup>. 0<sup>8. 13</sup>]  
-4-ペントデセン誘導体；

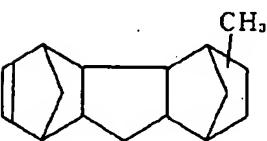


ペントシクロ  
[6. 5. 1. 1<sup>3. 6</sup>. 0<sup>2. 7</sup>. 0<sup>8. 13</sup>]  
-4, 10-ペントデカジエン

などのジエン化合物；



ペントシクロ  
[7. 4. 0. 1<sup>2. 5</sup>. 1<sup>8. 12</sup>. 0<sup>8. 13</sup>]  
-3-ペントデセン



メチル置換ペントシクロ  
[7. 4. 0. 1<sup>2. 5</sup>. 1<sup>8. 12</sup>. 0<sup>8. 13</sup>]  
-3-ペントデセン

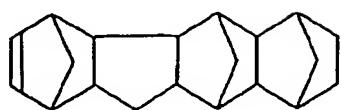
などのペントシクロ [7. 4. 0. 1<sup>2. 5</sup>. 1<sup>8. 12</sup>. 0<sup>8. 13</sup>]  
-3-ペントデセン誘導体；

【0062】

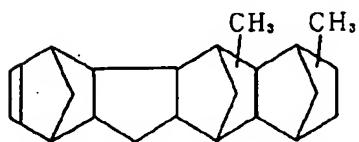
[0062]

【化 22】

[Chemical Formula 22]

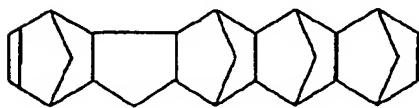


ヘプタシクロ [8.7.0.1<sup>3.6</sup>.1<sup>10.11</sup>.1<sup>12.15</sup>.0<sup>2.7</sup>.0<sup>11.16</sup>]  
-4-エイコセン

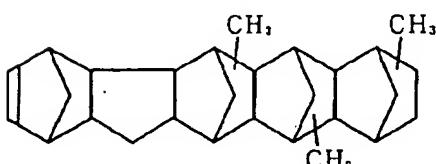


ジメチル置換ヘプタシクロ [8.7.  
0.1<sup>3.6</sup>.1<sup>10.11</sup>.1<sup>12.15</sup>.  
0<sup>2.7</sup>.0<sup>11.16</sup>] -4-エイコセン

などのヘプタシクロ [8.7.0.1<sup>3.6</sup>.1<sup>10.11</sup>.1<sup>12.15</sup>.  
0<sup>2.7</sup>.0<sup>11.16</sup>] -4-エイコセン誘導体：



ノナシクロ [10.9.1.1<sup>4.7</sup>.1<sup>13.20</sup>.1<sup>15.18</sup>.0<sup>3.8</sup>.  
0<sup>2.10</sup>.0<sup>12.21</sup>.0<sup>14.19</sup>]  
-5-ペントコセン



トリメチル置換ノナシクロ  
[10.9.1.1<sup>4.7</sup>.1<sup>13.20</sup>.  
1<sup>15.18</sup>.0<sup>3.8</sup>.0<sup>2.10</sup>.  
0<sup>12.21</sup>.0<sup>14.19</sup>]  
-5-ペントコセン

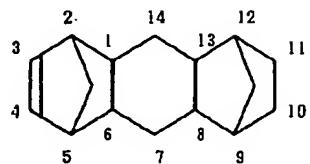
などのノナシクロ [10.9.1.1<sup>4.7</sup>.1<sup>13.20</sup>.1<sup>15.18</sup>.  
0<sup>3.8</sup>.0<sup>2.10</sup>.0<sup>12.21</sup>.0<sup>14.19</sup>] -5-ペントコセン誘導体：

【0063】

【化 23】

【0063】

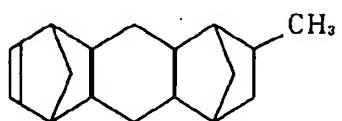
[Chemical Formula 23]



ペンタシクロ

[8. 4. 0. 1<sup>2. 5</sup>. 1<sup>8. 12</sup>. 0<sup>3. 13</sup>]

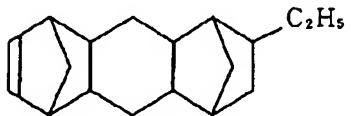
-3-ヘキサデセン



11-メチルペンタシクロ

[8. 4. 0. 1<sup>2. 5</sup>. 1<sup>8. 12</sup>. 0<sup>3. 13</sup>]

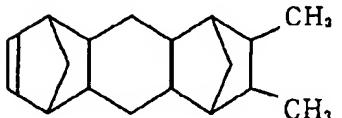
-3-ヘキサデセン



11-エチルペンタシクロ [8. 4.

0. 1<sup>2. 5</sup>. 1<sup>8. 12</sup>. 0<sup>3. 13</sup>]

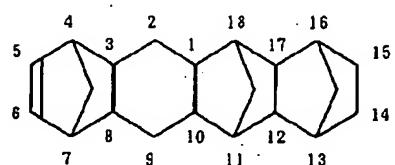
-3-ヘキサデセン



10,11-ジメチルペンタシクロ

[8. 4. 0. 1<sup>2. 5</sup>. 1<sup>8. 12</sup>. 0<sup>3. 13</sup>]

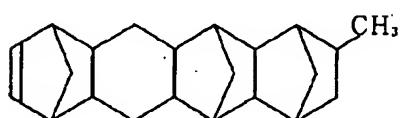
-3-ヘキサデセン

などのペンタシクロ [8. 4. 0. 1<sup>2. 5</sup>. 1<sup>8. 12</sup>. 0<sup>3. 13</sup>] -3-ヘキサデセン誘導体；

ヘプタシクロ

[8. 8. 0. 1<sup>4. 7</sup>. 1<sup>11. 18</sup>.1<sup>13. 16</sup>. 0<sup>3. 8</sup>. 0<sup>12. 17</sup>]

-5-ヘンエイコセン



15-メチルヘプタシクロ

[8. 8. 0. 1<sup>4. 7</sup>. 1<sup>11. 18</sup>.1<sup>13. 16</sup>. 0<sup>3. 8</sup>. 0<sup>12. 17</sup>]

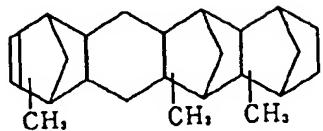
-5-ヘンエイコセン

【0064】

[0064]

【化 24】

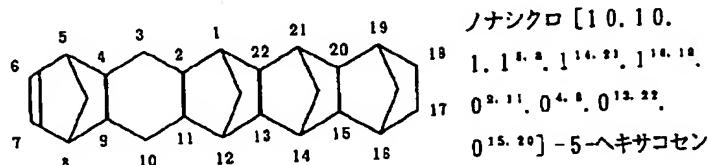
[Chemical Formula 24]



トリメチル-ヘプタシクロ  
[8. 8. 0. 1<sup>4-7</sup>, 1<sup>11-14</sup>,  
1<sup>13-16</sup>, 0<sup>2-3</sup>, 0<sup>12-17</sup>]  
-5-ヘンエイコセン

などのヘプタシクロ [8. 8. 0. 1<sup>4-7</sup>, 1<sup>11-14</sup>, 1<sup>13-16</sup>, 0<sup>2-3</sup>, 0<sup>12-17</sup>]

-5-ヘンエイコセン誘導体：

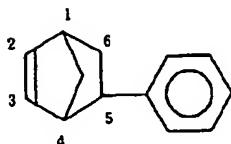


ノナシクロ [10. 10.  
1. 1<sup>4-8</sup>, 1<sup>14-21</sup>, 1<sup>14-18</sup>,  
0<sup>2-11</sup>, 0<sup>4-8</sup>, 0<sup>12-22</sup>,  
0<sup>15-20</sup>] -5-ヘキサコセン

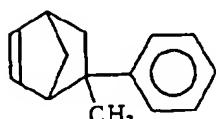
などのノナシクロ [10. 10. 1. 1<sup>5-8</sup>, 1<sup>14-21</sup>, 1<sup>14-18</sup>, 0<sup>5-11</sup>,

0<sup>4-8</sup>, 0<sup>12-22</sup>, 0<sup>15-20</sup>] -5-ヘキサコセン誘導体：

そしてさらには、



5-フェニル-ビシクロ [2. 2. 1]  
ヘプト-2-エン



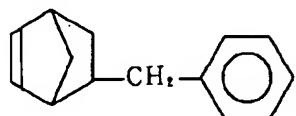
5-メチル-5-フェニル-ビシクロ  
[2. 2. 1] ヘプト-2-エン

【0065】

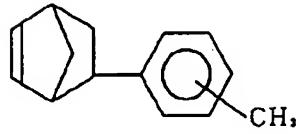
【0065】

【化 25】

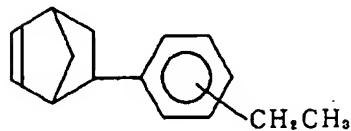
【Chemical Formula 25】



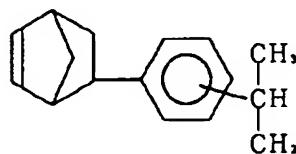
5-ベンジル-ビシクロ  
[2.2.1]ヘプト-2-エン



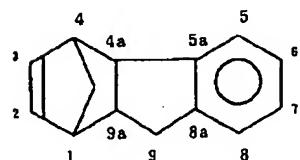
5-トリル-ビシクロ  
[2.2.1]ヘプト-2-エン



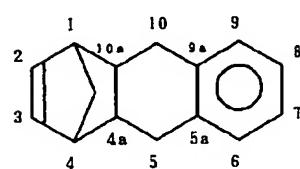
5-(エチルフェニル)-ビシクロ  
[2.2.1]ヘプト-2-エン



5-(イソプロピルフェニル)-  
ビシクロ [2.2.1]ヘプト-2-エン



1,4-メタノ-1,4,4a,9a-  
テトラヒドロフルオレン



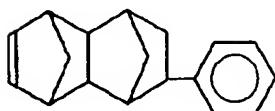
1,4-メタノ-1,4,4a,5,10,10a-  
-ヘキサヒドロアントラセン

【0066】

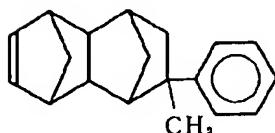
【化 26】

[0066]

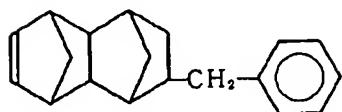
[Chemical Formula 26]



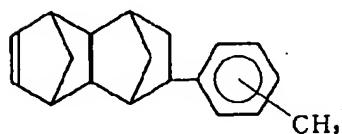
8-フェニル-テトラシクロ  
[4.4.0.0<sup>3.5</sup>.1<sup>7.10</sup>]-3-  
ドデセン



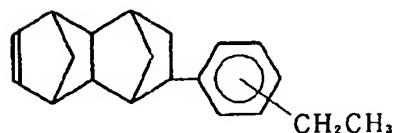
8-メチル-8-フェニル  
-テトラシクロ[4.4.0.0<sup>3.5</sup>.1<sup>7.10</sup>]-3-ドデセン



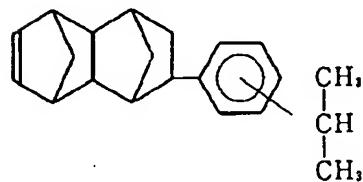
8-ベンジル-テトラシクロ  
[4.4.0.0<sup>3.5</sup>.1<sup>7.10</sup>]-3-  
ドデセン



8-トリル-テトラシクロ  
[4.4.0.0<sup>3.5</sup>.1<sup>7.10</sup>]-3-  
ドデセン



8- (エチルフェニル) -  
テトラシクロ[4.4.0.0<sup>3.5</sup>.1<sup>7.10</sup>]-3- ドデセン



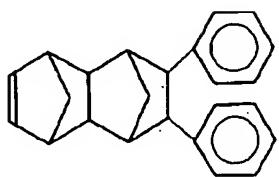
8- (イソプロピルフェニル)  
-テトラシクロ[4.4.0.0<sup>3.5</sup>.1<sup>7.10</sup>]-3- ドデセン

【0067】

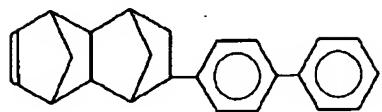
【化 27】

[0067]

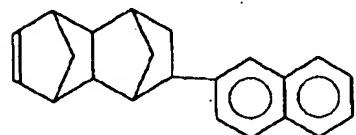
[Chemical Formula 27]



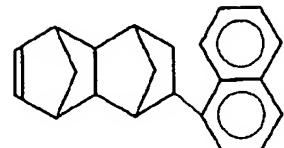
8,9-ジフェニル-テトラ  
シクロ[4.4.0.0<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]  
-3-ドデセン



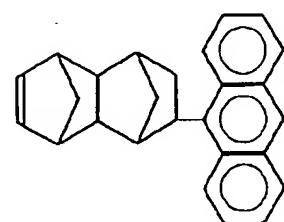
8- (ビフェニル) -テトラ  
シクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]  
-3-ドデセン



8- ( $\beta$ -ナフチル) -テトラ  
シクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]  
-3-ドデセン



8- ( $\alpha$ - ナフチル) -テトラ  
シクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]  
-3-ドデセン



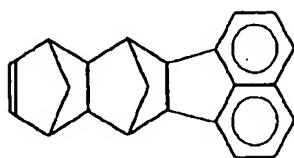
8- (アントラセニル) -  
テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.  
1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン

【0068】

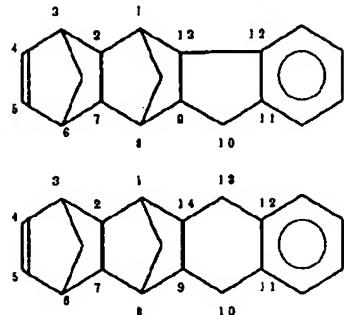
【化 28】

[0068]

[Chemical Formula 28]

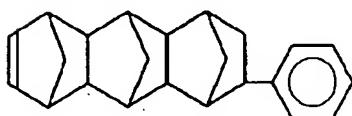


(シクロペントジエン-  
アセナフチレン付加物) に  
シクロペントジエンを  
さらに付加した化合物

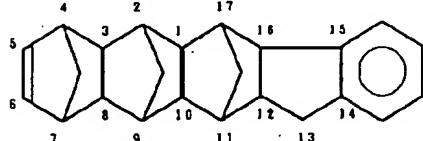


11,12-ベンゾ-ペンタシクロ  
[6.5.1.1<sup>3, 8</sup>.0<sup>2</sup>.1.0<sup>9, 13</sup>]-4-  
ペンタデセン

11,12-ベンゾ-ペンタシクロ  
[6.5.1.1<sup>3, 8</sup>.0<sup>2</sup>.7.0<sup>9, 12</sup>]-4-  
ヘキサデセン



11-フェニル-ヘキサシクロ  
[6.6.1.1<sup>3, 8</sup>.1<sup>10, 13</sup>.0<sup>2, 7</sup>  
.0<sup>3, 14</sup>]-4-ヘプタデセン



14,15-ベンゾ-ヘプタシクロ  
[8.7.0.1<sup>2, 9</sup>.1<sup>4, 7</sup>.1<sup>11, 17</sup>.0<sup>3, 8</sup>  
.0<sup>12, 16</sup>]-5-エイコセン

## 【0069】

上記のような一般式[I]または[II]で表される環状オレフィンは、シクロペントジエンと対応する構造を有するオレフィン類とを、ディールス・アルダー反応させることによって製造することができる。

## 【0070】

これらの環状オレフィンは、単独あるいは2種以上組み合わせて用いることができる。

本発明で用いられる[B]環状オレフィン系樹脂は、上記のような式[I]または[II]で表される環状オレフィンを用いて、たとえば特開昭60-168708号公報、特開昭61-120816号公報、特開昭61-115912号公報、特開昭61-115916号公報、特開昭61-271308号公報、特開昭61-272216号公報、特開昭62-252406号公報、特開昭

## [0069]

As description above General Formula [I ] or olefins which possesses the structure which corresponds with cyclopentadien, Diels-Alder reaction it does cycloolefin which is displayed with [II ], it can produce with .

## [0070]

Or 2 kinds or more combining with alone, you can use these cycloolefin.

It can produce [B ] cycloolefinic resin which is used with this invention, by selecting as needed condition in accordance with method which this applicant proposes as description above Formula [I ] or making use of the cycloolefin which is displayed with [II ], in for example Japan Unexamined Patent Publication Showa 60-168708 disclosure、Japan Unexamined Patent Publication Showa 61- 120816

62-252407号公報などにおいて本出願人が提案した方法に従い、適宜条件を選択することにより製造することができる。

disclosure、Japan Unexamined Patent Publication Showa 6 1- 115912 disclosure、Japan Unexamined Patent Publication Showa 6 1- 115916 disclosure、Japan Unexamined Patent Publication Showa 6 1- 271308 disclosure、Japan Unexamined Patent Publication Showa 6 1- 272216 disclosure、Japan Unexamined Patent Publication Showa 6 2- 252406 disclosure、Japan Unexamined Patent Publication Showa 6 2- 252407 disclosure etc.

## 【0071】

## [B-1]エチレン・環状オレフィンランダム共重合体

本発明で[B]環状オレフィン系樹脂として用いられる[B-1]エチレン・環状オレフィンランダム共重合体は、通常、エチレンから誘導される構成単位を52~90モル%、好ましくは55~80モル%の量で、環状オレフィンから誘導される構成単位を10~48モル%、好ましくは20~45モル%の量で含有している。

なお、エチレン組成および環状オレフィン組成は、<sup>13</sup>C-NMRによって測定される。

## 【0072】

この[B-1]エチレン・環状オレフィンランダム共重合体では、上記のようなエチレンから誘導される構成単位と環状オレフィンから誘導される構成単位とが、ランダムに配列して結合し、実質的に線状構造を有している。

この共重合体が実質的に線状であって、実質的にゲル状架橋構造を有していないことは、該共重合体が有機溶媒に溶解し、不溶分を含まないことにより確認することができる。

たとえば後述するようにして極限粘度[η]を測定する際に、該共重合体が135degC、デカリンに完全に溶解することにより確認することができる。

## 【0073】

本発明で用いられる[B-1]エチレン・環状オレフィンランダム共重合体において、上記式[I]または[II]で表される環状オレフィンから誘導される構成単位の少なくとも一部は、下記構造式[III]または[IV]で示される。

## 【0074】

## 【化 29】

## 【0071】

## [B-1] ethylene \* cycloolefin random copolymer

With this invention [B-1] ethylene \* cycloolefin random copolymer which is used as [B] cycloolefinic resin the constituting unit which usually, is induced from ethylene at quantity of 52~90 mole %, preferably 55~80 mole %, contains constituting unit which is induced from cycloolefin at the quantity of 10~48 mole %, preferably 20~45 mole %.

Furthermore, ethylene composition and cycloolefin composition are measured with <sup>13</sup>C-nmr.

## 【0072】

With this [B-1] ethylene \* cycloolefin random copolymer, as description above constituting unit which is induced from constituting unit and cycloolefin which are induced from ethylene, arranging into random, it connects, has possessed linear structure substantially.

This copolymer substantially with linear state, as for not having possessed gel crosslinked structure substantially, said copolymer can melt in organic solvent, can verify by not including insoluble fraction.

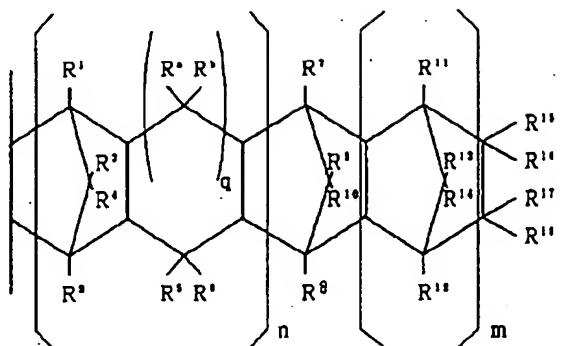
When measuring intrinsic viscosity [ $\eta$ ] for example to mention later, you can verify due to fact that said copolymer melts in 135 deg C, decalin completely.

## 【0073】

above Formula [I] or constituting unit which is induced from cycloolefin which is displayed with [II] part below-mentioned structural formula [III] or is shown at least with [IV] in [B-1] ethylene \* cycloolefin random copolymer which is used with this invention.

## 【0074】

## [Chemical Formula 29]



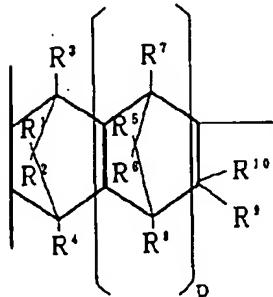
【0075】

...[III]

ただし上記式[III]において、 $n$ 、 $m$ 、 $q$ 、 $R^1 \sim R^{18}$  ならびに  $R^a$ 、 $R^b$  は式[1]と同じ意味である。

[0076]

【化 30】



[0077]

...[IV]

ただし上記式[IV]において、 $n$ 、 $m$ 、 $p$ 、 $q$ 、 $R^1 \sim R^{19}$ は式[II]と同じ意味である。

【0078】

また本発明で用いられる[B-1]エチレン・環状オレフィンランダム共重合体は、本発明の目的を損なわない範囲で必要に応じて他の共重合可能なモノマーから誘導される構成単位を含有していてもよい。

[0079]

このような他のモノマーとしては、上記のような

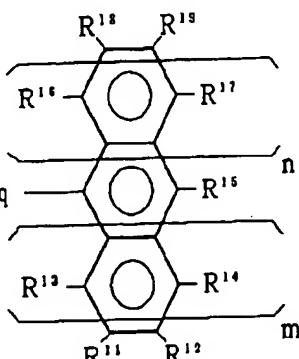
[0075]

... [III ]

However  $n$ ,  $m$ ,  $q$ ,  $R^1 \sim R^{18}$  and  $R^a$ ,  $R^b$  Formula [I] with are same meaningin above Formula [III].

[0076]

[Chemical Formula 30]



[0077]

... [IV ]

However  $n$ ,  $m$ ,  $p$ ,  $q$ ,  $R^1 \sim R^{19}$  Formula [II] with is same meaning in above Formula [IV].

[0078]

In addition [B-1] ethylene \* cycloolefin random copolymer which is used with this invention may contain the constituting unit which in range which does not impair objective of this invention is induced from according to need other copolymerizable monomer.

[0079]

As this kind of other monomer, as description above olefin  
 $\text{h} \quad \text{h} \quad \text{h} \mid \quad \quad \quad \mid \quad \text{l fi i li d i i} \quad \text{ibl}$

エチレンまたは環状オレフィン以外のオレフィンを挙げることができ、具体的に、プロピレン、1-ブテン、1-ベンテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ベンテン、3-エチル-1-ベンテン、4-メチル-1-ベンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ベンテン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどの炭素数3~20の $\alpha$ -オレフィン、シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘキセン、3,4-ジメチルシクロペンテン、3-メチルシクロヘキセン、2-(2-メチルブチル)-1-シクロヘキセン、シクロオクテン、3a,5,6,7a-テトラヒドロ-4,7-メタノ-1H-インデンなどのシクロオレフィン、2-ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、5-エチル-2-ノルボルネン、5-イソプロピル-2-ノルボルネン、5-n-ブチル-2-ノルボルネン、5-イソブチル-2-ノルボルネン、5,6-ジメチル-2-ノルボルネン、5-クロロ-2-ノルボルネン、5-フルオロ-2-ノルボルネンなどのノルボルネン類、1,4-ヘキサジエン、4-メチル-1,4-ヘキサジエン、5-メチル-1,4-ヘキサジエン、1,7-オクタジエン、ジシクロペンタジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-ビニル-2-ノルボルネンなどの非共役ジエン類を挙げができる。

## 【0080】

これらの他のモノマーは、単独あるいは2種以上組み合わせて用いることができる。

[B-1]エチレン・環状オレフィンランダム共重合体において、上記のような他のモノマーから誘導される構成単位は、通常、20モル%以下、好ましくは10モル%以下の量で含有されていてもよい。

## 【0081】

本発明で用いられる[B-1]エチレン・環状オレフィンランダム共重合体は、エチレンと式[I]または[II]で表される環状オレフィンとを用いて、前記公報に開示された製造方法により製造することができる。

これらのうちでも、この共重合を炭化水素溶媒中で行ない、触媒として該炭化水素溶媒に可溶性のバナジウム化合物および有機アルミニウム化合物から形成される触媒を用いて[B-1]エチレン・環状オレフィンランダム共重合体を製造することが好ましい。

## 【0082】

[B-2]環状オレフィンの開環重合体または共重合体

本発明で用いられる[B-2]環状オレフィンの開環

other than ethylene or cycloolefin is listed, it is possible, concretely, the; al of propylene, 1-butene, 1-pentene, 1-hexene, 3-methyl-1-butene, 3-methyl-1-pentene, 3-ethyl-1-pentene, 4-methyl-1-pentene, 4-methyl-1-hexene, 4,4-dimethyl-1-hexene, 4,4-dimethyl-1-pentene, 4-ethyl-1-hexene, 3-ethyl-1-hexene, 1-octene, 1-decene, 1-dodecene, 1-tetradecene, 1-hexadecene, 1-octadecene, 1-eicosene or other carbon number 3~20-olefin, cyclobutene, cyclopentene, cyclohexene, 3,4-dimethyl cyclopentene, 3-methyl cyclohexene, 2-(2-methyl butyl)-1-cyclohexene, cyclooctene, 3a,5,6,7a-tetrahydro-4,7-methano-1H-indene or other cycloolefin, 2-norbornene, 5-methyl-2-norbornene, 5-ethyl-2-norbornene, 5-isopropyl-2-norbornene, 5-n-butyl-2-norbornene, 5-isobutyl-2-norbornene, 5,6-dimethyl-2-norbornene, 5-chloro-2-norbornene, 5-fluoro-2-norbornene or other norbornene type, can list 1 and 4-hexadiene, 4-methyl-1,4-hexadiene, 5-methyl-1,4-hexadiene, 1,7-octadiene, dicyclopentadiene, 5-ethylidene-2-norbornene, 5-vinyl-2-norbornene or other conjugated dienes.

## 【0080】

Or 2 kinds or more combining with alone, you can use these other monomer.

In [B-1] ethylene \* cycloolefin random copolymer, as description above constituting unit which is induced from other monomer may be contained, of usually, at quantity 20 mole % or less, preferably 10 mole % or less.

## 【0081】

It can produce [B-1] ethylene \* cycloolefin random copolymer which is used with this invention, with the manufacturing method which is disclosed in aforementioned disclosure ethylene and the Formula [I] or making use of cycloolefin which is displayed with [II].

Even among these, this copolymerization is done in hydrocarbon solvent, produces[B-1] ethylene \* cycloolefin random copolymer making use of catalyst which in said hydrocarbon solvent is formed from vanadium compound and organo-aluminum compound of soluble as catalyst isdesirable.

## 【0082】

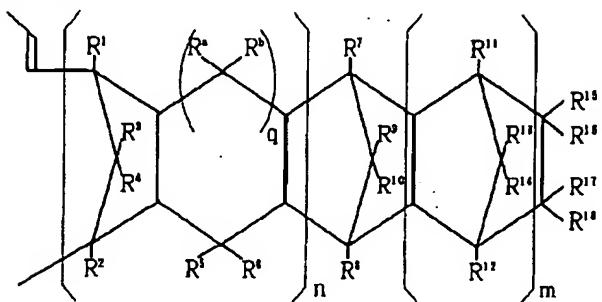
ring opening polymer or copolymer of [B-2] cycloolefin

ring opening polymer or ring-opening copolymer of [B-2]  
I I fi hi h i d i h hi i i b F I

重合体または開環共重合体は、上記式[I]または[II]で表される環状オレフィンから誘導される構成単位からなり、該構成単位の少なくとも一部は、下記式[V]または[VI]で表される。

【0083】

【化 31】



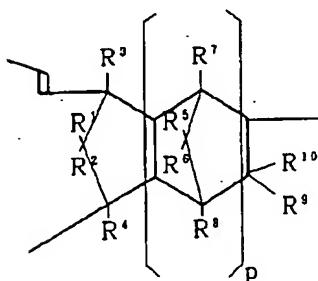
【0084】

…[V]

ただし上記式[V]において、n、m、q、R<sup>1</sup>～R<sup>18</sup>ならびにR<sup>a</sup>、R<sup>b</sup>は式[I]と同じ意味である。

【0085】

【化 32】



【0086】

…[VI]

ただし上記式[VI]において、n、m、p、q、R<sup>1</sup>～R<sup>19</sup>は式[II]と同じ意味である。

【0087】

このような開環重合体または開環共重合体は、前記公報に開示された製造方法により製造することができる。

cycloolefin which is used with this invention above Formula [I] or consists of constituting unit which is induced from cycloolefin which is displayed with [II], said constituting unit part below-mentioned Formula [V] or is displayed at least with [VI].

【0083】

[Chemical Formula 31]

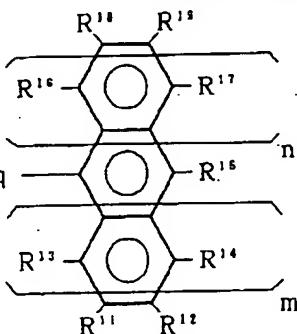
【0084】

…[V]

However n, m, q, R<sup>1</sup>～R<sup>18</sup> and R<sup>a</sup>, R<sup>b</sup> Formula [I] with are same meaningin above Formula [V].

【0085】

[Chemical Formula 32]



【0086】

…[VI]

However n, m, p, q, R<sup>1</sup>～R<sup>19</sup> Formula [II] with is same meaning in above Formula [VI].

【0087】

It can produce this kind of ring opening polymer or ring-opening copolymer, with manufacturing method whichis disclosed in aforementioned disclosure.

具体的には、上記式[I]で表される環状オレフィンを開環重合触媒の存在下に、重合または共重合させることにより製造することができる。

このような開環重合触媒としては、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、インジウムまたは白金などから選ばれる金属のハロゲン化物、硝酸塩またはアセチルアセトン化合物と、還元剤とからなる触媒、あるいは、チタン、パラジウム、ジルコニウムまたはモリブデンなどから選ばれる金属のハロゲン化物またはアセチルアセトン化合物と、有機アルミニウム化合物とからなる触媒を用いることができる。

## 【0088】

## [B-3]開環重合体または共重合体の水素化物

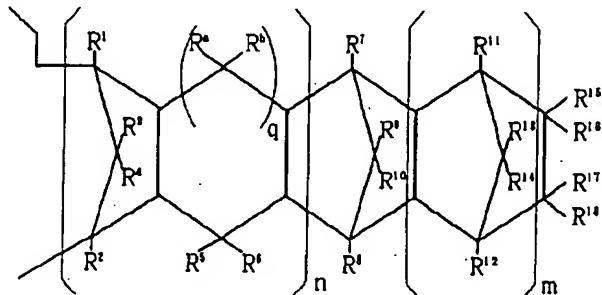
本発明で用いられる[B-3]開環重合体または共重合体の水素化物は、上記のようにして得られる[B-2]開環重合体または共重合体を、従来公知の水素添加触媒の存在下に水素化して得られる。

## 【0089】

この[B-3]開環重合体または共重合体の水素化物において、式[I]または[II]で表される環状オレフィンから誘導される構成単位のうち、少なくとも一部は下記式[VII]または[VIII]で表される。

## 【0090】

## 【化 33】



## 【0091】

## …[VII]

ただし上記式[VII]において、n、m、q、R<sup>1</sup>～R<sup>18</sup>ならびにR<sup>a</sup>、R<sup>b</sup>は式[I]と同じ意味である。

## 【0092】

Concretely, it can produce by under existing of ring opening polymerization catalyst, polymerization or copolymerization doing cycloolefin which is displayed with above Formula [I].

As this kind of ring opening polymerization catalyst, catalyst which consists of halide or acetylacetone compound and organo-aluminum compound of metal which is chosen from catalyst, or titanium, palladium, zirconium or molybdenum etc which consist of halide, nitrate salt or acetylacetone compound and reductant of metal which is chosen from ruthenium, rhodium, palladium, osmium, indium or platinum etc can be used.

## 【0088】

## [B-3] ring opening polymer or hydrogenation product of copolymer

[B-3] ring opening polymer or hydrogenation product of copolymer which is used with the this invention is acquired hydrogenation doing [B-2] ring opening polymer or copolymer which is acquired as description above, under existing of hydrogenation catalyst of the prior public knowledge.

## 【0089】

In this [B-3] ring opening polymer or hydrogenation product of copolymer, Formula [I] or among constituting unit which are induced from cycloolefin which is displayed with the [II], part below-mentioned Formula [VII] or is displayed at least with [VIII].

## 【0090】

## [Chemical Formula 33]

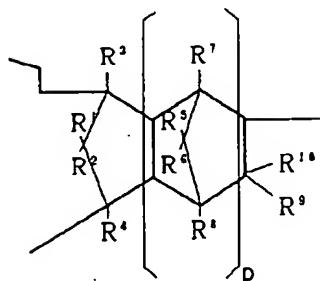
## 【0091】

## …[VII]

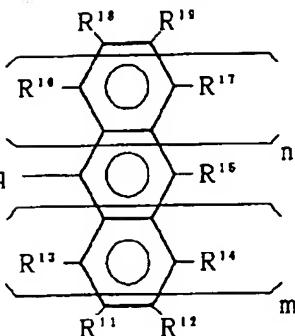
However n, m, q, R<sup>1</sup>～R<sup>18</sup> and R<sup>a</sup>, R<sup>b</sup> Formula [I] with are same meaningin above Formula [VII].

## 【0092】

## 【化 34】



[Chemical Formula 34]



【0093】

…[VIII]

ただし上記式[VI]において、n、m、p、q、R<sup>1</sup>～R<sup>19</sup>は式[II]と同じ意味である。

【0094】

[B-4]グラフト変性物

本発明で用いられる[B-4]環状オレフィン系樹脂のグラフト変性物は、上記のような [B-1]エチレン・環状オレフィンランダム共重合体、[B-2]環状オレフィンの開環重合体または共重合体、または、[B-3]開環重合体または共重合体の水素化物の一部を、変性剤でグラフト変性して得られる。

【0095】

変性剤としては、無水マレイン酸などの不飽和カルボン酸、これらの酸無水物または不飽和カルボン酸のアルキルエステル等の誘導体などが挙げられる。

本発明で用いられる環状オレフィン系樹脂のグラフト変性物において、変性剤から誘導される構成単位の含有率は、通常 10 モル%以下である。

【0096】

このような環状オレフィン系樹脂のグラフト変性物は、所望の変性率になるように環状オレフィン系樹脂に変性剤を配合してグラフト重合させ製造することもできるし、予め高変性率の変性物を調製し、次いでこの変性物と未変性の環状オレフィン系樹脂とを混合することにより製造することもできる。

【0097】

本発明で用いられる[B]環状オレフィン系樹脂

【0093】

…[VIII]

However n, m, p, q, R<sup>1</sup>～R<sup>19</sup> Formula [II] with is same meaning in above Formula [VI].

【0094】

[B-4] graft-modified substance

graft-modified substance of [B-4] cycloolefinic resin which is used with this invention is acquired, as description above ring opening polymer or copolymer of [B-1] ethylene \* cycloolefin random copolymer、[B-2] cycloolefin, or, grafted doing [B-3] ring opening polymer or portion of the hydrogenation product of copolymer, with modifier.

【0095】

As modifier, you can list these acid anhydride of maleic anhydride or other unsaturated carboxylic acid、or alkyl ester or other derivative etc of unsaturated carboxylic acid.

content of constituting unit which is induced from modifier in graft-modified substance of cycloolefinic resin which is used with this invention, is usually 10 mole % or less.

【0096】

graft-modified substance of this kind of cycloolefinic resin, in order to become desired extent of denaturation, combining modifier to cycloolefinic resin, graft polymerization doing, it is possible also to produce, and, it can also manufacture modified substance of high modification ratio beforehand produce next with this modified substance and mixing unmodified cycloolefinic resin.

【0097】

[B] cycloolefinic resin which is used with this invention, as  
d i i b [B 1] [B 2] [B 3] d i h f

は、上記のような[B-1]、[B-2]、[B-3]および[B-4]からなる群から選ばれ、これらを2種以上組み合わせたものであってもよい。

## 【0098】

本発明では、[B]環状オレフィン系樹脂として、これらのうち[B-1]エチレン・環状オレフィンランダム共重合体が好ましく用いられる。

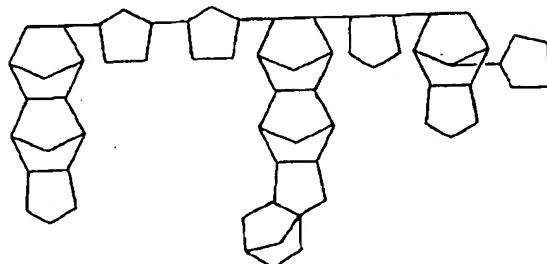
## 【C】水添脂環族系石油樹脂

本発明で用いられる水添脂環族系石油樹脂としては、シクロペンテン系留分あるいはシクロヘキセン系留分を(共)重合させ、これを水添した樹脂が挙げられる。

たとえばシクロペンテン系留分を(共)重合させ、これを水添した水添脂環族系石油樹脂は、下記の式で示すことができる。

## 【0099】

## 【化 35】



## 【0100】

さらに本発明で用いられる水添脂環族系石油樹脂としては、たとえば下記の単環または多環の環状オレフィンを(共)重合して得られる脂環族系ポリマーを水添した樹脂が挙げられる。

この脂環族系ポリマーには、上記のような[B-2]開環(共)重合体は含まれない。

## 【0101】

シクロペンテン誘導体、シクロヘキセン誘導体、ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン誘導体、テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>] -3-ドデセン誘導体、ヘキサシクロ[6.6.1.1<sup>3,6</sup>.1<sup>10,13</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,14</sup>] -4-ヘプタデセン誘導体、オクタシクロ[8.8.0.1<sup>2,9</sup>.1<sup>4,7</sup>.1<sup>11,18</sup>.1<sup>3,8</sup>.0<sup>12,17</sup>] -5-ドコセン誘導体、ペンタシクロ[6.6.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,14</sup>] -4-ヘキサデセン誘導体、ヘプタシクロ-5-イコセン誘導体、ヘプタシクロ-5-ヘン

description above [B-1], [B-2], [B-3] and is chosen from group which consists of [B-4], 2 kinds or more these is possible to be combination.

## 【0098】

With this invention, it can use [B-1] ethylene \* cycloolefin random copolymer among these desirably as the [B] cycloolefinic resin.

## 【C】hydrogenated cycloaliphatic petroleum resin

(co ) polymerization doing cyclopentene distillation fraction or cyclohexene distillation fraction as hydrogenated cycloaliphatic petroleum resin which is used with this invention, hydrogenated this you can list the resin which it does.

(co ) polymerization doing for example cyclopentene distillation fraction, hydrogenated this it shows hydrogenated cycloaliphatic petroleum resin which it does, with below-mentioned formula, it is possible.

## 【0099】

## 【Chemical Formula 35】

## 【0100】

Furthermore (co ) polymerization doing for example below-mentioned monocycle or the polycyclic cycloolefin as hydrogenated cycloaliphatic petroleum resin which is used with this invention, resin which hydrogenated it does cycloaliphatic polymer which is acquired can list.

As description above as for [B-2] ring opening (co ) polymer it is not included in this cycloaliphatic polymer.

## 【0101】

cyclopentene derivative、cyclohexene derivative、bicyclo[2.2.1]hepto-2-en derivative、tetra cyclo[4.4.0.1<sup>2,5.1</sup><sup>7,10</sup>] -3 -dodecene derivative、hexa cyclo[6.6.1.1<sup>3,6.1</sup><sup>10,13.0<sup>2,7.0</sup><sup>9,14</sup>] -4 -heptadecene derivative、octa cyclo[8.8.0.1<sup>2,9.1</sup><sup>4,7.1<sup>11,18.1</sup><sup>3,8.0<sup>12,17</sup>] -5 -docosene derivative、penta cyclo[6.6.1.1<sup>3,6.0<sup>2,7.0</sup><sup>9,14</sup>] -4-hexadecene derivative、heptacyclo-5-eicosene derivative、heptacyclo-5-heneicosane derivative、tricyclo[4.3.0.1]</sup></sup>

エイコセン誘導体、トリシクロ[4.3.0.1<sup>2,5</sup>]-3-デセン誘導体、トリシクロ[4.3.0.1<sup>2,5</sup>]-3-ウンデセン誘導体、ペンタシクロ[6.5.1.1<sup>3,6,0<sup>2,7</sup>,0<sup>9,13</sup>]-4-ペンタデセン誘導体、ペンタシクロペンタデカジエン誘導体、ペンタシクロ[4.7.0.1<sup>2,5,0<sup>8,13</sup>,1<sup>9,12</sup>]-3-ペンタデセン誘導体、ペンタシクロ[7.8.0.1<sup>3,6,0<sup>2,7</sup>,1<sup>10,17</sup>,0<sup>11,16,1<sup>12,15</sup>]-4-エイコセン誘導体、およびノナシクロ[9.10.1.1.4.7.0<sup>3,8,0<sup>2,10</sup>,0<sup>12,21,113,21,1<sup>15,18</sup>]-5-ペンタコセン誘導体などが挙げられる。</sup></sup></sup></sup></sup></sup>

## 【0102】

このような水添脂環族系石油樹脂としては、具体的に、たとえば荒川化学製商品名「アルコンP-100」、あるいはトーネックス社製商品名「エスコレツ E5000」などが挙げられる。

## 【0103】

本発明に用いられる水添脂環族系石油樹脂は、軟化点が、通常 80 deg C~140 deg C である。

## 樹脂組成物

本発明でポリオレフィン系二軸延伸フィルムを形成する際に用いられる樹脂組成物は、上述したように[A]結晶性ポリオレフィン樹脂と[B]環状オレフィン系樹脂とからなり、[A]結晶性ポリオレフィン樹脂と[B]環状オレフィン系樹脂とを、40:60~98:2 の重量比、好ましくは 60:40~95:5 の重量比で含有している。

## 【0104】

また本発明で用いられる樹脂組成物は、これら[A]および[B]とともに[C]水添脂環族系石油樹脂とから形成されていてもよい。

この場合には、樹脂組成物は[A]結晶性ポリオレフィン樹脂と[B]環状オレフィン系樹脂とを上記割合で、かつ[A]結晶性ポリオレフィン樹脂と[B]環状オレフィン系樹脂との合計量を 100 重量部とするとき、[C]水添脂環族系石油樹脂を、30 重量部以下、好ましくは 2~20 重量部の量で含有している。

## 【0105】

なお本発明で用いられる樹脂組成物には、本発明の目的を損なわない範囲で、紫外線吸収剤、熱安定剤などの通常の安定剤が配合されていてもよい。

さらに該樹脂組成物には、本発明の目的を損なわない範囲で、通常は 10 重量%以下の量でエ

<sup>2,5 ] - 3 -decene derivative、 tricyclo [4.3.0.1<sup>2,7</sup>0<sup>9,13</sup> ] - 3 -undecene derivative、 penta cyclo [6.5.1.1<sup>3,6,0<sup>2,7</sup>,0<sup>9,13</sup> ] - 4 -penta decene derivative、 penta cyclopenta decadiene derivative、 penta cyclo [4.7.0.1<sup>2,5,0<sup>8,13,1<sup>9,12</sup> ] - 3 -penta decene derivative、 penta cyclo [7.8.0.1<sup>3,6,0<sup>2,7,1<sup>10,17,0<sup>11,16,1<sup>12,15</sup> ] -you can list 4 -eicosene derivative、 and nonacyclo [9.10.1.1.4.7.0<sup>2,10</sup>,0<sup>12,21,113,21,1<sup>15,18</sup> ] - 5 -pentacosene derivative etc.

## 【0102】

As this kind of hydrogenated cycloaliphatic petroleum resin, concretely, for example Arakawa Chemical Industries Ltd. (DB 69-057-3977) make tradename "Arkon P-100", or you can list Tonex Co. Ltd. (DB 69-276-7874) supplied tradename "Escorez E5000" etc.

## 【0103】

As for hydrogenated cycloaliphatic petroleum resin which is used for this invention, softening point, isusually 80 deg C~140 deg C.

## resin composition

When forming polyolefin type biaxially drawn film with this invention, resin composition which is used, theabove-mentioned way consists of [A] crystalline polyolefin resin and [B] cycloolefinic resin, 40: 60 - 98: contains [A] crystalline polyolefin resin and [B] cycloolefinic resin, with the weight ratio of weight ratio, preferably 60:40~95:5 of 2.

## 【0104】

In addition resin composition which is used with this invention may be formed these[A] and with [B] from [C] hydrogenated cycloaliphatic petroleum resin .

In this case, resin composition when [A] crystalline polyolefin resin and [B] cycloolefinic resin atabove-mentioned ratio, at same time [A] crystalline polyolefin resin and designating total amount of [B] cycloolefinic resin as 100 parts by weight, contains [C] hydrogenated cycloaliphatic petroleum resin, at quantity of 30 parts by weight or less, preferably 2~20 parts by weight.

## 【0105】

Furthermore in range which does not impair objective of this invention, ultraviolet absorber、 heat stabilizer or other conventional stabilizer to resin composition which is used with this invention, may be combined.

Furthermore in range which does not impair objective of this invention, elastomer to said resin composition , may be

ラストマーが配合されていてもよい。

このようなエラストマーとしては、具体的に、EPR、EPDM、SBS、SEBS、SIS、SEPSなどが挙げられる。

#### [0106]

このような樹脂組成物は、従来公知の溶融混練方法を適用して調製することができる。

具体的には、[A]結晶性ポリオレフィン樹脂および[B]環状オレフィン系樹脂、必要に応じて[C]水添脂環族系石油樹脂さらに上記他の成分を、ドライブレンドしたものを押出機で溶融混練してもよく、これら各成分を適当な良溶媒に溶解し、またはそれぞれ別々に溶解した後混合し、溶媒を除去して押出機で溶融混練してもよい。

#### [0107]

##### ポリオレフィン系二軸延伸フィルム

本発明に係るポリオレフィン系二軸延伸フィルムは、上記のような樹脂組成物を二軸延伸成形することにより得られる。

#### [0108]

樹脂組成物から延伸フィルムを延伸成形するに際しては、通常、まず該樹脂組成物からなる原反シートを形成する。

原反シートは、上記樹脂組成物をプレス法、Tダイ法またはインジェクション法など公知の方法により成形することにより得られる。

#### [0109]

このような原反シートは、厚さが通常0.01~5mm、好ましくは0.2~2mmである。

次いでこの原反シートを、二軸延伸することにより、ポリオレフィン系二軸延伸フィルムが得られる。

#### [0110]

延伸は、通常二軸延伸装置によって行なわれる。

延伸速度は、通常、2~20m/分である。

二軸延伸は、縦方向および横方向に、同時にまたは別々に行なわれ、それぞれ、通常2~50倍、好ましくは3~30倍の倍率で行なわれる。

#### [0111]

このような延伸は、原反シートを恒温槽中など  
130 160 d C

combined at quantity of usually 10 weight % or less.

As this kind of elastomer, concretely, you can list EPR, EPDM, SBS, SEBS, SIS, SEPS etc.

#### [0106]

Applying melt mixing method of prior public knowledge, it can manufacture this kind of resin composition.

Concretely, [A] crystalline polyolefin resin and [B] cycloolefinic resin, according to need [C] hydrogenated cycloaliphatic petroleum resin furthermore melt mixing it is possible to do those which theabove-mentioned other component, dry blend are done with extruder, theseeach component in suitable good solvent melts, after or respectively meltingseparately, it mixes, it removes solvent and melt mixing is possible to do with extruder.

#### [0107]

##### polyolefin type biaxially drawn film

polyolefin type biaxially drawn film which relates to this invention as description above is acquired resin composition biaxial drawing by forming.

#### [0108]

When drawn film drawing and molding is done from resin composition, usually, first the starting sheet which consists of said resin composition is formed.

starting sheet is acquired above-mentioned resin composition by forming known method such as press method, T-die method or injection method with.

#### [0109]

As for this kind of starting sheet, thickness is usually 0.01 - 5 mm, preferably 0.2~2 mm.

Next polyolefin type biaxially drawn film is acquired by biaxial drawing doing this starting sheet.

#### [0110]

drawing is done usually with biaxial drawing equipment .

drawing velocity, usually, is 2 - 20 m/min.

biaxial drawing is done, in machine direction and horizontal direction, or simultaneously,separately respectively, is done with draw ratio of usually 2 - 50 times, preferably 3~30 times.

#### [0111]

This kind of drawing is done, while at constant temperature  
k iddl l h i h i h II 130

で、通常 130~160 deg C に加熱しながら行なわれる。

このようにして得られる本発明に係るポリオレフィン系二軸延伸フィルムは、厚さが通常、 $10 \mu m$ ~ $2mm$ 、好ましくは  $10 \mu m$ ~ $0.1mm$  である。

#### 【0112】

上記のようにして得られる本発明に係るポリオレフィン系二軸延伸フィルムは、引張強さ、剛性率、表面硬度、衝撃強度、耐寒性などの機械的特性に優れるとともに、光沢、透明性などの光学的特性に優れ、さらに無毒性、無臭性などの食品衛生性にも優れている。

#### 【0113】

また本発明に係る二軸延伸フィルムは、環状オレフィン系樹脂からなる二軸延伸フィルムと比較して、特に耐油性に優れている。

さらに本発明に係るポリオレフィン系二軸延伸フィルムは、特に従来のポリプロピレン延伸フィルムに比べてガスバリア性特に防湿性が向上されている。

#### 【0114】

本発明に係るポリオレフィン系二軸延伸フィルムは、食品および医薬品などの用途の包装用フィルムに好適である。

#### 【0115】

##### 【発明の効果】

上記のような樹脂組成物から形成される本発明に係るポリオレフィン系二軸延伸フィルムは、引張強さ、剛性率、表面硬度、衝撃強度、耐寒性などの機械的特性に優れるとともに、光沢、透明性などの光学的特性に優れ、さらに無毒性、無臭性などの食品衛生性にも優れ、しかも耐油性にも優れている。

#### 【0116】

さらに本発明に係るポリオレフィン系二軸延伸フィルムは、特に従来のポリプロピレン延伸フィルムに比べて特に防湿性に優れており、ガスバリア性が向上されている。

#### 【0117】

##### 【実施例】

tank middle class, heating the starting sheet to usually 130 - 160 deg C.

As for polyolefin type biaxially drawn film which relates to this invention which is acquired in thisway, thickness usually, is  $10 \mu m$ ~ $2 mm$ 、 preferably  $10 \mu m$ ~ $0.1 mm$ .

#### 【0112】

polyolefin type biaxially drawn film which relates to this invention which is acquired as descriptionabove, as it is superior in tensile strength、 modulus、 surface hardness, impact strength、 cold resistance or other mechanical property, is superior in gloss、 transparency or other optical properties,furthermore is superior even in nontoxic、 odorless or other food hygiene.

#### 【0113】

In addition biaxially drawn film which relates to this invention by comparison with biaxially drawn film which consists of cycloolefinic resin, is superior in theespecially oil resistance.

Furthermore as for polyolefin type biaxially drawn film which relates to this invention, gas barrier property especially moisture-proofing property has improved in comparison with especially conventional polypropylene drawn film.

#### 【0114】

polyolefin type biaxially drawn film which relates to this invention is ideal in packaging film of the foodstuff and drug or other application.

#### 【0115】

##### 【Effects of the Invention】

As description above polyolefin type biaxially drawn film which relates to this invention which isformed from resin composition, as it is superior in tensile strength、 modulus、 surface hardness、 impact strength、 cold resistance or other mechanical property, to be superiorin gloss、 transparency or other optical properties, furthermore be superior even in nontoxic、 odorless or other food hygiene, furthermoreit is superior even in oil resistance.

#### 【0116】

Furthermore polyolefin type biaxially drawn film which relates to this invention is superior in theespecially moisture-proofing property in comparison with especially conventional polypropylene drawn film, gas barrier property has improved.

#### 【0117】

##### 【Working Example(s)】

以下、本発明を実施例により説明するが、本発明は、これら実施例に限定されるものではない。

## 【0118】

[評価方法]本発明で用いられる[A]結晶性ポリオレフィン系樹脂および[B]環状オレフィン系樹脂の物性ならびに二軸延伸フィルムの防湿性を以下のようにして測定した。

## 【0119】

極限粘度[ $\eta$ ];デカリン中、135 deg C で測定した。

結晶化度;23 deg C で X 線回折法により測定した。

引っ張りモジュラス(弾性率)(YM);ASTM-D-638 に準じて測定した。

## 【0120】

1mm 厚のプレス試験片を用いて 23 deg C で測定した。

軟化温度(TMA);昇温速度 5 deg C/分、荷重 50g、直径 1mm の平底針が 100  $\mu$ m 針入した温度を TMA とした。

## 【0121】

ガラス転移温度(Tg);パーキン・エルマー社製の DSC-II 型を用い、5 deg C/分の昇温速度で測定した。

メルト・フローレート(MFR);ASTM-D-1238 に準じ、230 deg C で測定した。

## 【0122】

水蒸気透過係数;ASTM-F-372 に準じ、得られた二軸延伸フィルムについて、40 deg C、24 時間、湿度 90% の条件下で測定した。

## 【0123】

## 【実施例 1】

230 deg C、2.16kg 荷重における MFR が 1、7g/10 分であり、結晶化度が 61.0% であるポリプロピレン[A]と、表 1 に示すエチレン・TCD ランダム共重合体(番号:[B-1]-1)[B]とを 80:20 の重量比でドライブレンドし、これを二軸押出機(設定温度 210 deg C)で混練してポリオレフィン樹脂組成物を調製した。

## 【0124】

Below, this invention is explained with Working Example , but this invention is not something which is limited in these Working Example.

## 【0118】

It measured property of [A ] crystalline polyolefin resin and [B ] cycloolefinic resinwhich are used with [evaluation method ] this invention and moisture-proofing property of biaxially drawn film likebelow.

## 【0119】

intrinsic viscosity [ $\eta$ ]; in decalin, it measured with 135 deg C.

It measured with degree of crystallization;23 deg C due to x-ray diffraction ..

It measured pulling modulus (modulus ) (YM ); according to ASTM-D-638.

## 【0120】

It measured with 23 deg C making use of press test piece of 1 mm thickness.

softening temperature (TMA ); flat bottom needle of heating rate 5 deg C per minute、 load 50g、 diameter 1 mm designated temperature which 100; $\mu$  m needle entrances is done as TMA.

## 【0121】

glass transition temperature (Tg ); making use of DSC-Type II of Perkin Elmer supplied, it measured with heating rate of 5 deg C per minute.

melt \* flow rate (MFR ); according to ASTM-D-1238 , it measured with 230 deg C.

## 【0122】

It measured under condition of 40 deg C、2 4 hours、 humidity 90% water vapor permeation factor; according to the ASTM-F-372, concerning biaxially drawn film which is acquired.

## 【0123】

## 【Working Example 1】

MFR in 230 deg C、2.16 kg load with 1 and 7 g/10 min , polypropylene where degree of crystallization is 61.0% [A ] with, 80: dry blend did ethylene \* TCD random copolymer (number: [B-1 ] - 1) [B ] which is shown in Table I with weight ratio of 20, kneaded this with twin screw extruder (set temperature 210 deg C ) andmanufactured polyolefin resin composition.

## 【0124】

なお上記の「TCD」は、次式で示すテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセンを意味する(以下本発明において同様)。

【0125】

【化 36】



【0126】

この樹脂組成物を 230 deg C でプレス成形し、10 × 10 × 0.5mm のプレスシートを得た。

このプレスシートを 160 deg C にセットされた恒温槽中で、10m/min の延伸速度により、縦横の長さがそれぞれ 5 倍になるまで二軸延伸して、厚さ 20 μm の二軸延伸フィルムを得た。

【0127】

このフィルムの水蒸気透過係数を表 2 に示す。

このポリプロピレン系二軸延伸フィルムの水蒸気透過係数は小さかった。

【0128】

【実施例 2】

エチレン・TCD ランダム共重合体[B]を、表 1 の [B-1]-2 に変更した以外は、実施例 1 と同様にしてポリオレfin樹脂組成物を調製した。

【0129】

この樹脂組成物をプレス成形してプレスシートを得た。

このプレスシートを、160 deg C にセットされた恒温槽中で、延伸速度 10m/min で、縦横の長さがそれぞれ 5 倍になるまで二軸延伸して、厚さ 20 μm の二軸延伸フィルムを得た。

【0130】

このフィルムの水蒸気透過係数を表 2 に示す。

このポリプロピレン系二軸延伸フィルムの水蒸気透過係数は小さかった。

【0131】

Furthermore tetra cyclo which is shown with next formula [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-dodecene it means above-mentioned "TCD", (Regarding to below this invention, similarity).

【0125】

【Chemical Formula 36】

【0126】

This resin composition compression molding was done with 230 deg C, pressed sheet of 10 X 10 X 0.5 mm was acquired.

Until this pressed sheet in constant temperature tank which is set to 160 deg C, length of the longitudinal and transverse respectively becomes 5 times depending upon drawing velocity of 10 m/min, biaxial drawing doing, it acquired biaxially drawn film of thickness 20 ;mu m.

【0127】

water vapor permeation factor of this film is shown in Table 2.

water vapor permeation factor of this polypropylene type biaxially drawn film was small.

【0128】

【Working Example 2】

Other than modifying ethylene \* TCD random copolymer [B], [B-1] - in 2 of Table 1, polyolefin resin composition was manufactured to similar to Working Example 1.

【0129】

compression molding doing this resin composition, it acquired pressed sheet.

Until this pressed sheet, in constant temperature tank which is set to 160 deg C, with the drawing velocity 10 m/min, length of longitudinal and transverse respectively becomes 5 times, biaxial drawing doing, it acquired biaxially drawn film of thickness 20 ;mu m.

【0130】

water vapor permeation factor of this film is shown in Table 2.

water vapor permeation factor of this polypropylene type biaxially drawn film was small.

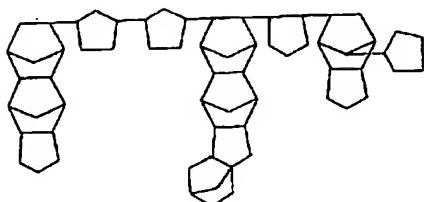
【0131】

## 【実施例 3】

230 deg C、2.16kg 荷重におけるMFRが1.7g/10分であり、結晶化度が61.0%であるポリプロピレン[A]と、表1に示した(番号:[B-1]-1)エチレン・TCDランダム共重合体[B]と、次式に示す成分からなる水添脂環族系石油樹脂[C]を80:10:10の重量比でドライブレンドし、これを二軸押出機(設定温度 210 deg C)で混練してポリオレフィン樹脂組成物を調製した。

【0132】

【化 37】



【0133】

この樹脂組成物を230 deg Cでプレス成形し、10×10×0.5mmのプレスシートを得た。

このプレスシートを、160 deg Cにセットされた恒温槽中で、延伸速度10m/分で、縦横の長さがそれぞれ5倍になるまで二軸延伸して、厚さ20μmの二軸延伸フィルムを得た。

【0134】

このフィルムの水蒸気透過係数を表2に示す。

このポリプロピレン系二軸延伸フィルムの水蒸気透過係数は小さかった。

【0135】

## 【実施例 4】

エチレン・TCDランダム共重合体[B]を、表1の[B-1]-2に変更した以外は、実施例3と同様にしてポリオレフィン樹脂組成物を調製した。

【0136】

この樹脂組成物をプレス成形してプレスシートを得た。

このプレスシートを、160 deg Cにセットされた恒温槽中で、延伸速度10m/分で、縦横の長さがそれぞれ5倍になるまで二軸延伸して、厚さ20μmの二軸延伸フィルムを得た。

## [Working Example 3]

MFR in 230 deg C, 2.16 kg load being 1.7 g/10 min, polypropylene where degree of crystallization is 61.0% [A] with, (number: [B-1] - 1) ethylene \* TCD random copolymer which is shown in Table 1 [B] with, the hydrogenated cycloaliphatic petroleum resin [C] which consists of component which is shown in next formula 80: 10: dry blend was done with weight ratio of 10, this was kneaded with twin screw extruder (set temperature 210 deg C) and polyolefin resin composition was manufactured.

[0132]

[Chemical Formula 37]

[0133]

This resin composition compression molding was done with 230 deg C, pressed sheet of 10 X 10 X 0.5 mm was acquired.

Until this pressed sheet, in constant temperature tank which is set to 160 deg C, with the drawing velocity 10 m/min, length of longitudinal and transverse respectively becomes 5 times, biaxial drawing doing, it acquired biaxially drawn film of thickness 20 ;mu m.

[0134]

water vapor permeation factor of this film is shown in Table 2.

water vapor permeation factor of this polypropylene type biaxially drawn film was small.

[0135]

## [Working Example 4]

Other than modifying ethylene \* TCD random copolymer [B], [B-1] - 2 in of Table 1, polyolefin resin composition was manufactured to similar to Working Example 3.

[0136]

compression molding doing this resin composition, it acquired pressed sheet.

Until this pressed sheet, in constant temperature tank which is set to 160 deg C, with the drawing velocity 10 m/min, length of longitudinal and transverse respectively becomes 5 times, biaxial drawing doing, it acquired biaxially drawn film of

m の二軸延伸フィルムを得た。

**[0137]**

このフィルムの水蒸気透過係数を表 2 に示す。

このポリプロピレン系二軸延伸フィルムの水蒸気透過係数は小さかった。

**[0138]**

**【実施例 5】**

エチレン・TCD ランダム共重合体[B]として表 1 の[B-1]-2 を用い、ポリプロピレン[A]とエチレン・TCD ランダム共重合体[B]と水添脂環族系石油樹脂[C]の重量比を 80:2:18 に変更した以外は、実施例 3 と同様にしてポリオレフィン樹脂組成物を調製した。

この樹脂組成物をプレス成形し、プレスシートを得た。

このプレスシートを、160 deg C にセットされた恒温槽中で、延伸速度 10m/分で、縦横の長さがそれぞれ 5 倍になるまで二軸延伸して、厚さ 20 μ m の二軸延伸フィルムを得た。

**[0139]**

このフィルムの水蒸気透過係数を表 2 に示す。

このポリプロピレン系二軸延伸フィルムの水蒸気透過係数は小さかった。

**[0140]**

**【比較例 1】**

230 deg C、2.16kg 荷重におけるMFR が 1.7g/10 分であり、結晶化度が 61.0% であるポリプロピレン[A]を 230 deg C でプレス成形し、10 × 10 × 0.5mm のプレスシートを得た。

**[0141]**

このプレスシートを 160 deg C にセットされた恒温槽中で、延伸速度 10m/分で、縦横の長さがそれぞれ 5 倍になるまで二軸延伸して、厚さ 20 μ m の二軸延伸フィルムを得た。

**[0142]**

このフィルムの水蒸気透過係数を表 2 に示す。

この二軸延伸フィルムの水蒸気透過係数は大きかった。

thickness 20 ;mu m.

**[0137]**

water vapor permeation factor of this film is shown in Table 2.

water vapor permeation factor of this polypropylene type biaxially drawn film was small.

**[0138]**

**[Working Example 5]**

Making use of [B-1 ] - 2 of Table 1 ethylene \* TCD random copolymer [B ] as, polypropylene [A ] with ethylene \* TCD random copolymer [B ] with other than 80: 2: modifying weight ratio of hydrogenated cycloaliphatic petroleum resin [C ] in 18, polyolefin resin composition was manufactured to similar to Working Example 3.

This resin composition compression molding was done, pressed sheet was acquired.

Until this pressed sheet, in constant temperature tank which is set to 160 deg C, with the drawing velocity 10 m/min, length of longitudinal and transverse respectively becomes 5 times, biaxial drawing doing, it acquired biaxially drawn film of thickness 20 ;mu m.

**[0139]**

water vapor permeation factor of this film is shown in Table 2.

water vapor permeation factor of this polypropylene type biaxially drawn film was small.

**[0140]**

**[Comparative Example 1]**

MFR in 230 deg C、2.16 kg load being 1.7 g/10 min , polypropylene [A ] where degree of crystallization is 61.0%- compression molding was done with 230 deg C, pressed sheet of 10 X 10 X 0.5 mm was acquired.

**[0141]**

Until this pressed sheet in constant temperature tank which is set to 160 deg C, with the drawing velocity 10 m/min, length of longitudinal and transverse respectively becomes 5 times, biaxial drawing doing, it acquired biaxially drawn film of thickness 20 ;mu m.

**[0142]**

water vapor permeation factor of this film is shown in Table 2.

water vapor permeation factor of this biaxially drawn film was large.

【0143】

【表 1】

[0143]

[Table 1]

表 1

|           | エチレン<br>モル% | 極限粘度 [ $\eta$ ]<br>dl/g | TMA<br>°C |
|-----------|-------------|-------------------------|-----------|
| [B-1] - 1 | 7 1         | 0 . 4                   | 1 1 5     |
| [B-1] - 2 | 6 6         | 0 . 4                   | 1 3 5     |

【0144】

【表 2】

[0144]

[Table 2]

表 2

|  | 実施例 1 | 実施例 2 | 実施例 3 | 実施例 4 | 実施例 5 | 比較例 1 |
|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 水蒸気透過係数<br>g · mm/m <sup>2</sup> · 24h | 0.108 | 0.107 | 0.083 | 0.087 | 0.064 | 0.135 |